

谢华清 奚同庚 编著

低维材料 热物理

上海科学技术文献出版社

上架建议：材料 / 能源利用

ISBN 978-7-5439-3641-6



9 787543 936416 >

定价：48.00元



谢华清 奚同庚 编著

低维材料 热物理

上海科学技术文献出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

低维材料热物理/谢华清, 奚同庚编著. —上海: 上海科学技术文献出版社, 2008. 9

ISBN 978-7-5439-3641-6

I. 低… II. ①谢… ②奚… III. 工程材料-热物理性质
IV. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第117285号

责任编辑: 忻静芬

封面设计: 王 慧

低维材料热物理

谢华清 奚同庚 编著

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

江苏常熟市人民印刷厂印刷

*

开本660X990 1/16 印张22 字数360 000

2008年9月第1版 2008年9月第1次印刷

印数: 1-3 000

ISBN 978-7-5439-3641-6

定价: 48.00元

<http://www.sstlp.com>

低维材料是指材料至少在一个方向因尺度效应使其性质发生变化的一类材料,如二维材料微/纳米薄膜、一维材料纳米管/线、零维材料纳米颗粒以及相关复合材料。尺度效应以及特殊制备方法形成的特殊结构,使低维材料具备许多不同于相应体材料的特异物理行为和物理性质,而这些决定着低维材料的应用。同样,低维材料的热物理行为和热物理性质相对于体材料表现出特异性。考虑到低维材料热物理研究正成为世界范围内的一个新的研究前沿,而用以分析和研究低维材料热物理的理论方法、实验技术乃至研究对象,对于大多数熟悉传统材料或热物理的研究人员和青年学生来说相对陌生,而目前国内外又没有全面介绍这方面内容的著作,为适应该领域的迅速发展需要,编著者根据自身多年来在国内外工作中对低维材料热物理研究的心得,结合数十种国际著名刊物、会议论文集及书籍进行了总结,希望提供一本能满足上述需求和相对系统的著作。本书将突出介绍低维材料热物理性质特有的基本理论和实验研究方法。全书结构安排如下:第一章简要介绍三维材料的热物理性质一般规律和常用测试技术,帮助读者对材料热物理研究快速入门;第二章介绍低维材料内的热输运过程,这是决定低维材料热物理性质的基本理论;第三章至第五章分别介绍二维材料、一维材料和零维材料的热传导性质;第六章介绍低维材料的比热



容;第七章介绍低维材料的热膨胀性质;第八章介绍低维材料的热发射性质;第九章介绍低维材料的热电性质;第十章介绍低维材料热物性的理论分析方法。第一章由中科院上海硅酸盐研究所奚同庚撰写,第二至十章由上海第二工业大学谢华清撰写。全书浑然一体,力求全面翔实。本书是我国第一本专题介绍低维材料热物理性质的著作,而同类书籍往往着墨于微/纳米尺度传热、纳米结构输运等等,相比而言,本书可读性更强,更切合实际。

本书引用了低维材料热物理领域众多学者的卓越工作,谨在此向本书直接或间接引用的著作的作者们表示衷心的感谢。同时,本书还广泛引用了作者多年来在该领域的许多研究成果和在国内外发表的论文。本书作者的这些研究曾先后得到了国家 863 计划(2006AA05Z232)、国家自然科学基金(50006014、50706057)、上海市曙光计划(07SG56)、上海市浦江计划(06PJ14045)、中科院大型仪器创新计划、上海市教育委员会科研创新基金(08ZZ99)以及上海市重点学科建设(P1701)等项目的支持,作者所在单位上海第二工业大学和中科院上海硅酸盐研究所的领导和同事们也给予了热情的鼓励和支持,在此一并表示感谢。

作者试图通过本书向读者全面介绍低维材料热物理的基本理论和实验研究方法,但限于经验和水平及时间和精力,书中内容不当甚至错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

谢华清 教授
奚同庚 研究员

第一章 三维材料热物理性质概述	001
1.1 引言	001
1.2 固体材料热物理性质研究的科学内涵	001
1.3 固体材料的热传导性质	002
1.3.1 固体热传导机理概述	002
1.3.2 影响材料导热系数的物理和化学因素	011
1.3.3 材料导热系数测试方法	018
1.3.4 应用导热性质研究材料显微结构和组织变化的 若干实例	022
1.4 固体材料的比热容	025
1.4.1 基本理论概述	025
1.4.2 电子比热容	026
1.4.3 磁比热容	027
1.4.4 比热容的实验研究	028
1.4.5 比热容测试方法	030
1.5 固体材料的热膨胀性质	033
1.5.1 基本理论概述	033
1.5.2 热膨胀性质与其他物性的关联性及影响因素	036
1.5.3 计算热膨胀系数的经验方程	041
1.5.4 热膨胀系数测试方法	042
1.6 固体材料的热发射性质	043
1.6.1 概述	043
1.6.2 固体热发射率变化规律及其影响因素	044
1.6.3 热发射率测试方法	046



参考文献	048
第二章 低维材料内的热输运过程	054
2.1 概述	054
2.2 热载流子与能级	055
2.2.1 热载流子	055
2.2.2 能级	057
2.3 输运理论概述	058
2.3.1 玻尔兹曼方程的简单推导	058
2.3.2 弛豫理论	060
2.3.3 统计分布	061
2.3.4 热输运方程	065
2.4 尺度和边界效应	069
2.5 二维材料内的热输运过程	070
2.5.1 平行于边界方向	070
2.5.2 垂直于边界方向	071
2.6 一维材料内的热输运过程	072
2.7 零维材料的热输运过程	073
参考文献	077
第三章 微/纳米薄膜的热传导性质	078
3.1 概述	078
3.1.1 薄膜制备方法	079
3.1.2 薄膜结构特点	081
3.2 几类常见薄膜的热传导特点	084
3.2.1 金属薄膜	084
3.2.2 介电薄膜	089
3.2.3 超导薄膜	093
3.2.4 超晶格结构	095
3.3 稳态测试方法	099
3.3.1 悬膜法	100
3.3.2 微桥法	107
3.3.3 双热偶法	108

3.3.4	双桥法	109
3.3.5	比较法	110
3.4	非稳态测试方法	111
3.4.1	激光闪光法	111
3.4.2	周期热流法	116
3.4.3	3 ω 法	118
3.4.4	皮秒/飞秒激光泵浦-探测法	119
3.4.5	扫描热显微法	122
3.4.6	热声法	125
3.4.7	热丝法	126
3.5	影响因素	127
3.5.1	尺度效应	127
3.5.2	晶粒尺寸的影响	129
3.5.3	淀积方法的影响	131
3.5.4	温度的影响	132
3.5.5	各向异性	133
3.6	经验模型	134
3.6.1	微裂纹模型	134
3.6.2	空位模型	135
	参考文献	135
第四章	纳米管/线的热传导性质	144
4.1	概述	144
4.2	微米/亚微米纤维的热传导性质	145
4.3	碳纳米管的热传导性质	149
4.3.1	单根碳纳米管的热传导性质	150
4.3.2	碳纳米管阵列的热传导性质	153
4.3.3	碳纳米管结构的热传导性质	155
4.4	纳米线的热传导性质	157
4.4.1	半导体单质纳米线的热传导性质	158
4.4.2	半导体化合物纳米线的热传导性质	161
4.5	纳米管(线)复合物的热传导性质	165
4.5.1	复合物的热传导性质理论关系式	165



4.5.2 复合物的热传导性质影响因素	167
参考文献	173
第五章 纳米颗粒复合物的热传导性质	178
5.1 概述	178
5.2 固体纳米颗粒复合物	179
5.2.1 复合物的有效导热系数	179
5.2.2 纳米颗粒复合物	182
5.3 纳米流体	186
5.3.1 纳米流体系统	186
5.3.2 纳米流体导热系数特异性及影响因素	188
5.3.3 纳米流体导热系数理论模型	194
5.3.4 纳米流体的应用	198
5.3.5 纳米流体研究展望	200
5.4 纳米孔超级隔热材料	201
5.4.1 概述	201
5.4.2 隔热机制	202
5.4.3 合成与应用	203
5.4.4 导热行为	205
参考文献	208
第六章 低维材料的比热容	215
6.1 概述	215
6.2 内能和比热容的尺度效应	216
6.3 理论模型	219
6.3.1 双振动模式模型	219
6.3.2 膨胀晶体模型	222
6.3.3 状态方程模型	224
6.3.4 两级系统模型	226
6.4 测试方法	227
6.4.1 微量热法	227
6.4.2 差分扫描量热法	229
6.4.3 绝热量热法	231

6.4.4	3 ω 法	234
6.4.5	高精度交流量热法	236
6.4.6	悬膜加热法	238
6.5	几类典型低维材料比热容的实验结果	240
6.5.1	薄膜材料的比热容	240
6.5.2	碳纳米管的比热容	242
6.5.3	纳米颗粒的比热容	245
6.5.4	纳米分子筛的比热容	247
6.6	纳米颗粒悬浮液的比热容	248
	参考文献	250
第七章	低维材料的热膨胀性质	254
7.1	概述	254
7.2	晶界效应	254
7.3	测试方法	255
7.3.1	X 射线衍射法	255
7.3.2	CCD 非接触法	258
7.3.3	电容法	259
7.3.4	微悬臂梁法	261
7.3.5	椭圆偏振法	263
7.4	影响因素	266
7.4.1	尺度	266
7.4.2	复合薄膜组分的影响	268
7.4.3	温度的影响	270
7.4.4	预应力的影响	271
	参考文献	271
第八章	低维材料的热发射性质	274
8.1	概述	274
8.2	微尺度辐射过程	275
8.2.1	辐射现象	275
8.2.2	空间微尺度	276
8.2.3	时间微尺度	277



8.2.4 结构微尺度	278
8.3 近场效应	278
8.4 薄膜的辐射性质	281
8.5 超细颗粒的辐射	282
8.6 微尺度辐射的其他影响因素	283
8.6.1 辐射介质掺杂	283
8.6.2 温度	284
8.6.3 微结构	285
参考文献	286
第九章 低维材料的热电性质	288
9.1 概述	288
9.2 热电材料能量转换机理	289
9.2.1 热电发电原理	289
9.2.2 热电制冷原理	290
9.3 尺度效应	292
9.3.1 常规热电材料的性能	292
9.3.2 尺度效应	293
9.3.3 低维热电材料研发方向	296
9.4 低维材料热电性质测量技术	296
9.4.1 扫描热电显微技术	297
9.4.2 Peltier 效应法	298
9.4.3 悬丝法	299
9.5 薄膜热电材料	300
9.6 纳米晶热电材料	303
9.7 纳米管/线热电材料	304
9.8 纳米复合热电材料	306
9.8.1 热电纳米粉末材料	306
9.8.2 复合热电材料	307
参考文献	309
第十章 低维材料热物性的分子动力学模拟方法	313
10.1 概述	313

10.2	分子动力学方法	314
10.2.1	运动方程	314
10.2.2	作用势	314
10.2.3	运动方程的求解	318
10.2.4	平衡分子动力学	320
10.2.5	非平衡分子动力学	321
10.3	量子分子动力学	323
10.4	分子动力学方法在低维材料热物性分析中的应用	
	示例	325
10.4.1	碳纳米管的导热系数	325
10.4.2	硅纳米线的导热系数	328
10.4.3	氢纳米管的导热系数	331
10.4.4	纳米尺度孔隙内气体的导热系数	332
10.4.5	超晶格的导热系数	334
	参考文献	336
	基本符号表	339

第一章

三维材料热物理性质概述

1.1 引言

在材料科学和技术发展的相当长的历史时期内,都是以三维材料即块体材料作为主要研究对象并得到广泛应用的。近几十年来,随着纳米技术、微电子技术和微电子机械系统(MEMS)等许多新兴技术的迅速发展,材料的低维化发展趋势方兴未艾,取得了突破性进展,并已在众多高新技术和传统工业领域获得了越来越广泛的应用。低维材料包括二维材料微/纳米薄膜、一维材料纳米管/线和零维材料纳米颗粒,它涵盖了金属与合金、无机非金属和有机高分子三大类材料领域。与低维材料实际应用密切相关的各种物理性质的研究历来是低维材料研究的重要方向,其中低维材料热物理性质的特异性及其与材料组分、微观结构之间关系的研究也已成为前沿和热点课题。

众所周知,低维材料的发展源于三维材料,低维材料的热物理性质尽管有其特异性,但其物理机制及相关理论同样也是在三维材料的基础上不断创新发展起来的。因此,本书在深入和系统地论述低维材料热物理性质之前,有必要对三维材料(以下各节简称材料)的热物理性质的基础理论、变化规律及测试方法在本章作简要的介绍。如欲知更详细的内容,则可参见作者撰写并已出版的编著“无机材料热物性学”^[1]和译著“固体热物理性质导论——理论和测量”^[2]

1.2 固体材料热物理性质研究的科学内涵

众所周知,热学是一门非常古老的科学,人类对物质热物理性质的认识和研究同样也有着悠久的历史,早在1753年,富兰克林(Franklin)就提



出了不同物质具有不同接受和发散热量能力的概念;1787年,福代斯(Fordge)进行了生铁和纸板导热性能的对比试验;1789年,英根(Ingen)和豪斯(Hausz)首次建成了测量固体导热系数的稳态比较法实验装置,人类对其他热物理性质的研究,例如物质热膨胀性能的测试,同样也可追溯到18世纪^[3]。

随着现代科学技术的发展,特别是20世纪50年代空间技术的推动,以及70年代能源危机出现后能源科学技术迅速发展的迫切需要,人们对热物理性质的测试和研究,无论在广度或深度上都取得了重大进展。于是,一门以研究和测试物质的宏观热物理性质,探索宏观热物性与物质微观结构之间关系的崭新学科分支——热物性学逐渐形成。热物性学在工程热物理学、材料科学、计量测试学、物理力学、固体物理等科学领域的交叉中不断发展,使它的科学内涵日臻丰富,并逐步形成自己比较完整的学科体系。

热过程是物质世界普遍存在的一个物理过程。热物性数据不仅是衡量材料能否适应具体热过程工作需要的数量依据,而且是对特定热过程进行基础研究、分析计算和工程设计的关键参数^[4],它还是认识、了解和评价物质的最基本的物理性质之一。因此,就上述意义而言,热物性学还带有明显的基础科学的特点。

物质的热物理性质包括输运性质和热力学性质两大类。其中,物质的输运性质是指与能量和动量传递过程有关的导热系数、热扩散率、黏度、热膨胀系数以及热辐射性质(发射率、吸收率、反射率)等,热力学性质则是指比热容和热焓等。

热物性学的主要研究范畴,通常包括五个方面:(1)热物性测试方法和装置的研究;(2)固体热物性在不同状态下的变化规律和影响因素的研究;(3)宏观热物性与微观结构、化学组分、工艺因素关系的研究;(4)热物性机理和微观粒子,运动和相互作用的研究;(5)热物性数据库的建立和应用研究。

1.3 固体材料的热传导性质

1.3.1 固体热传导机理概述

热的理论总是与物质的内能密切相关的。在热力学中,内能是属于与物质的物理和化学状态即物质内分子和原子的取向和它们的运动有关

的能量。热的动力学理论表明,热是一种联系到分子、原子、电子等以及它们的组成部分的移动、转动和振动的能量。因此,物质的导热本质或机理就必然与组成物质的微观粒子的运动和相互作用有密切的关系。

不同的物质以及物质所处的不同状态(固态、液态和气态),由于结构上的差别,导热的机理当然也不相同,相应的导热能力也大不一样。不过,有一点是共同的:即所有物质的热传导,不管它处于什么状态,都是由于物质内部微观粒子相互碰撞和传递的结果。

固体中传导热量的载体有电子、声子(格波)、光子(较高频率的电磁辐射)以及磁激发。

所有固体材料的导热系数 k 均可以用以分子为导热载体的气体导热系数的数学表示式表述,即

$$k = \frac{1}{3} \sum_i C_{Vi} \cdot v_i \cdot \Lambda_i \quad (1-1)$$

式中 C_V 、 v 和 Λ 分别表示单位体积内导热载体的热容、单位体积内导热载体运动的平均速度和单位体积内导热载体运动的平均自由程,脚注 i 表示固体中的各种导热载体。

1.3.1.1 声子导热^[3, 5, 6, 7, 8, 9, 10]

在介电体中,由于它的电子是被束缚的,因此不能成为导热的载体,热能的传导是靠晶格振动即格波来实现的。根据量子理论,晶格振动的能量是量子化的。我们通常把晶格振动的“量子”称为“声子”。这样,我们就可用声子的概念来描述介电体的热传导过程,把晶格振动的格波和物质的相互作用理解为声子和物质的碰撞。格波在晶体中传播受到散射的过程,也可以理解为声子与声子间以及声子与晶界、点阵缺陷等的碰撞。实践证明,这样的概念不仅是正确的,而且对处理晶体中的导热过程,会带来很大的方便。

影响介电体导热系数的主要因素是声子的平均自由路程 Λ , Λ 的大小基本上是由两个散射过程决定的:即声子间的碰撞引起的散射;声子与晶体的晶界、各种缺陷、杂质作用引起的散射。如果晶格的振动是谐性的,声子间碰撞就不再存在。但在实际晶体中,热能能在介电体内的传播是非谐性的弹性波在连续介质中的传播,都存在着声子间的相互作用。非谐性作用使不同的格波之间存在一定的耦合,而且这些格波或声子的振动频率值并不是一个常数,因此声子的散射机制和过程又取决于频率,介电体的导热系数表示式也应反映出与频率 ω 的关系,即

$$k = \frac{1}{3} \int C_V(\omega) \cdot v \cdot \Lambda(\omega) d\omega \quad (1-2)$$

对于不同的声子散射机制,介电体的导热系数随温度的变化规律以及平均自由程随频率 ω 变化的规律,已由许多学者进行研究,主要的实验结果列于表 1-1。有关杂质、缺陷和微观结构对介电体导热系数影响的实验结果,与理论上的预测结果比较一致。表 1-1 中 Θ 为德拜温度。按照德拜理论,一种晶体的热容 C_V 的特征完全由它的 Θ 确定, Θ 值则可以由实验测定的热容量来确定。

表 1-1 各种声子散射机制下声子平均自由程随频率的变化以及导热系数随温度的变化

声子散射机构	$\Lambda(\omega)$	$k(T)$	实 验 研 究 者
1. 低温下 ($T \ll \Theta$)			
晶体外界面	ω^0	T^3	De Hass, Biermasz, Berman 等
晶粒间界面	ω^0	T^3	Berman
堆垛层错	ω^{-2}	T	
位错,应变场(心)	$\omega^{-1}(\omega^{-3})$	$T^2(T^0)$	White, Woods, Sproul 等
长圆柱体缺陷	ω^{-3}	T^0	
点缺陷	ω^{-4}	T^{-1}	Slack, Roseuberg, White, Woods
声子间的相互作用	ω^{-1}	$T^3 e^{\Theta/aT}$	Berman, Webb, Berman, Foster, Zimen
2. 高温下 ($T > \Theta$)			
声子间的相互作用	—	T^{-1}	Eucken, Kuhn, Kingery 等
晶格不完整性	—	T^0	Eucken, Kuhn, Charvat, Kingery 等

下面根据表 1-1 的实验结果,对不同的声子散射机制在不同温度下对声子平均自由程的影响进行简要的讨论。

声子间相互作用这一散射机制对平均自由程 Λ 的影响,在较高温度下 ($T > \Theta$),德拜对此曾作了近似计算,派厄耳斯对这个问题也进行过深入的研究。他们都指出,这时 Λ 与 T 的倒数成正比。这和表 1-1 的实

验结果相吻合^[5],即

$$\Lambda \propto \frac{1}{T}$$

声子的平均自由程随温度升高而减小,是因为温度的升高,使声子振动加剧,声子间的相互作用或碰撞亦加强,从而使 Λ 值减小。这是绝大多数无机非金属材料在较高温度下导热系数随温度升高而下降的主要原因。

在较低温度范围,有

$$\Lambda \propto e^{\Theta/aT}$$

式中 a 为一个小数字。这个关系式被表 1-1 中列出的研究者所证实^[3]。这表明,当温度下降时,声子的平均自由程 Λ 将迅速增大。这是由于在低温下,能够影响导热的声子间的相互作用,必须有短波参与,即高能量的格波参与,它的波数可以和倒格子原胞的尺度相比,这样的格波振动随温度下降而急剧下降。除了声子间的相互作用引起的散射外,声子与晶体的不完整性、各种缺陷、晶界、杂质以及晶体表面等也会引起散射,从而影响声子平均自由程的大小。而且这一类声子散射机制对声子 Λ 的影响也随温度不同而变化。

一般在室温以上,由晶体不完整性等引起的这一类声子散射与温度无关。在很低温度下,声子间相互作用的散射机制对声子平均自由程的影响迅速减弱,而晶体不完整性、缺陷等引起的这类散射机制则直接影响和决定 Λ 值的大小。

上面讨论的这两类声子的散射过程在晶体中同时存在,而且是相关的。晶体的不完整性、缺陷、晶粒间界面、杂质等不仅引起声子的散射,而且也会引起晶格振动的非谐性,从而使声子间作用引起的散射加剧,进一步减小声子的平均自由程,导致晶体导热系数的降低。

1.3.1.2 电子导热^[1, 2, 6, 8]

在金属及合金等导体中,电子不受束缚,电子间的相互作用或碰撞是金属中导热的主要机制,即电子导热机制。此外,晶格或点阵的振动即声子导热机制也有微小的贡献。例如金属中导热系数比较低的镍,其电子对导热的贡献约占 90%;至于像铜、铝和银这样一些导热系数很高的金属,声子对导热的贡献几乎小到可忽略不计。不过,随着温度的降低,在低温下声子导热对金属总的导热的贡献将略有增大。讨论金属导热系数随温度变化的规律,从而确定金属导热系数曲线的特点,就必须对式



(1-1)中电子的热容、平均速度和平均自由程与温度的关系进行讨论。

(1) 电子热容 C_V 与温度的关系。在不同温度下,每个电子对定容热容的贡献是不同的,可分别由下面两个方程式求出:

当 $T \ll \Theta_e$ 时,

$$C_V \approx 0.5\pi^2\sigma \frac{T}{\Theta_e} \quad (1-3)$$

当 $T \gg \Theta_e$ 时,

$$C_V \approx \frac{3}{2}\sigma \left[1 - \frac{1}{6\sqrt{2}\pi} \left(\frac{\Theta_e}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1-4)$$

式中 σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, Θ_e 为金属中自由电子的特性温度, Θ_e 可以下式给出

$$\Theta_e = \frac{h^2}{8m_e\sigma} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1-5)$$

式中 h 为普朗克常数, m_e 为电子的质量, N/V 为单位体积的原子数目。当自由电子特性温度的数值范围确定后,就可用式(1-3)和式(1-4)判断 C_V 与 T 的关系。

(2) 电子的平均速度与温度的关系。电子的平均速度依赖于电子的动能。每一个电子的动能 E_e 为

$$E_e = \epsilon \left[1 + \frac{1}{4}\pi^2 \left(\frac{\sigma T}{\epsilon} \right)^2 \right] \quad (1-6)$$

式中, ϵ 为特性能量,由下式求出

$$\epsilon = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1-7)$$

式中各物理量意义同式(1-5)。

显然,在中等温度以下, $\sigma T/\epsilon$ 这一项十分小。由式(1-6)可知,电子的动能 E_e 这时几乎完全由 ϵ 决定,与温度无关,可近似作常数处理。因此,由电子的动能所决定的自由电子的平均速度与温度无关。

(3) 电子的平均自由程与温度的关系。自由电子的平均自由程 Λ 在金属中完全是由电子的散射过程决定的。如果金属的晶格是完整的,那

么,自由电子将会毫无阻碍地运动,也即 Λ 值将是无限的,然而,实际金属的晶格是不完整的,诸如晶粒晶界和位错的存在将引起晶格断裂,固溶体中外来原子将导致晶格的弹性畸变,格点上原子由于热运动产生对平衡位置的位移等。大量研究表明,在中等温度下,格点上原子的热运动以及由此而引起的离开平衡位置的位移,是造成电子散射的主要原因。因此,当温度升高时,热运动加剧,原子对平衡位置的偏移也增加,电子的平均自由程 Λ 减小。因此,温度 T 与 Λ 成反比。

在很低温度时,晶格的热振动,格点上原子热运动骤减,几乎对金属中电子的散射不再起作用。而位错和晶界等对电子散射所起的作用则增大。但是,对一个给定的金属,位错和晶界基本上是固定的,因此它对电子散射过程的影响,即对电子平均自由路程的影响也是一定的。所以,在很低温度下电子的平均自由程是个常数。

1.3.1.3 光子导热^[7, 9, 10]

在固体介电体中,声子导热虽然是传导热能的主要机制,但并不是唯一的机制。除了振动能以外,还有一小部分是较高频率的电磁辐射能。在温度不太高的情况下,由于较高频率的电磁辐射能在总的能量中所占的比重非常小,所以在讨论导热系数时,通常忽略不计。当温度升到足够高时,这部分辐射能所占比重就增大了,因为它是与绝对温度的四次方成正比的。

处于温度 T 的黑体单位体积的能量 E_r 由下式给出

$$E_r = \frac{4\sigma^3 T^4}{c} \quad (1-8)$$

与升高辐射温度的能量相对应的体积热容 C_R 则由下式给出

$$C_R = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right) = \frac{16\sigma n^3 T^3}{c} \quad (1-9)$$

式中 σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, c 为光速, n 为折射率。辐射的速度 $v = c/n$, 把 v 和(1-9)式代入式(1-1)后可得

$$k_r = \frac{16}{3} \sigma \cdot n^2 T^3 \cdot \Lambda_r \quad (1-10)$$

式中 k_r 为辐射导热系数, Λ_r 为辐射能载体的平均自由程。这种由较高频率的电磁辐射所产生的导热过程称之为光子导热。 k_r 和 Λ_r 分别表示光



子导热系数和光子的平均自由程。光子导热的能量分布和平均自由程都与波长密切相关。

光子导热的大小主要决定于它的平均自由程。对于不透明的材料, 即 $\Lambda_r \approx 0$, 光子导热可以忽略。如果光子平均自由程大到足以与研究的系统尺寸相比拟, 则光子导热就成为一个表面或界面的现象。因此只有当光子的平均自由程比试样尺寸小的时候, 材料中的光子导热过程才有意义。许多硅酸盐玻璃和单晶材料在中温时就属于这种情况。在较高温度下, 像烧结氧化物这一类半透明的陶瓷材料, 光子导热过程也较重要。

当材料厚度足够大时, k_r 还可写成与材料吸收系数 μ_a 有关的形式, 即

$$k_r = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\mu_a} \quad (1-11)$$

式中假定吸收系数 μ_a 和折射率 n 与温度和波长无关。实际上这两个物理量通常都与频率有关, 特别是吸收系数更是如此。为了考虑频率的影响, Czerny 和 Genzel 把式(1-11)写成如下形式

$$k_r = \frac{4\pi n^2}{3} \int_0^\infty k_r \frac{\partial E_r(\lambda, T)}{\partial T} d\lambda \quad (1-12)$$

式中积分项中的 λ 则表示光子的辐射能的波长。

Lee 和 Kingery 提出了一种新的计算光子导热系数的计算式, 他们把光子的平均自由程或总的吸收系数 μ_a 作为在温度 T 时对所有波长的积分值, 即

$$\Lambda_r = \frac{1}{\mu_a} = \frac{\int_0^\infty \Lambda_r(\lambda, T) E_r(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty E_r(\lambda, T) d\lambda} \quad (1-13)$$

式中 $E_r(\lambda, T)$ 表示黑体辐射。

一般来说, 介电材料中的许多单晶体在可见光波段内都具有良好的透明性; 在紫外波段内由于电子的激发, 往往就变成不透明的了; 在红外波段内由于原子振动, 单晶体会出现吸收带。单晶体在不同波段内所具有的不同的透过和吸收特性, 使得它的光子导热在不同波长时也有较大的差别。

大多数陶瓷材料在可见光和近红外波段内都具有较长的光子平均自

由程。在 $700\sim 1\,500^{\circ}\text{C}$ 范围内,由于黑体辐射的辐射光谱的峰值波长在 $2\sim 3\,\mu\text{m}$ 之间,而且随着温度的升高,峰值波长还将减短,因此温度升得愈高,陶瓷材料光子的有效平均自由程就愈长。这样,光子导热随温度升高而增大的程度,将比式(1-11)中给出的温度三次方关系还要大些。

材料的吸收系数是影响光子平均自由程或光子导热系数值的重要因素,它随波长和温度的变化而变化,因此在研究材料的光子导热过程时,就必须了解材料在不同温度下对不同波长的吸收系数。影响光子平均自由程的另一个重要因素是材料中存在的气孔。气孔能使光发生散射,引起光子衰减。气孔率即使只有 0.5% ,材料的透射性就明显降低,进而导致光子的平均自由程和光子导热系数也相应减小。

1.3.1.4 半导体、非晶体、磁绝缘体和多相复合材料的导热

(1) 半导体材料^[11~19]

在许多半导体中,晶格导热占主导地位,电子导热在总的导热系数中所占权重很小。但是,在少数情况下,电子导热在较高温度下对总的导热系数的贡献不能忽略。在足够低的温度下,典型的半导体是非本征的,只具有一个带,或是导带,或是能对导热作出贡献的价电子带。在足够高的温度下,典型的半导体是本征的,导带和价电子带都对导热有贡献。这将导致电子和空穴的二级扩散,并且除了靠载体完成的正常而直接的能量传输外,还将引起电离能的迁移。在二级扩散过程中,在试样的热端形成电子空穴对,并且从热源吸收能量。在温度梯度的影响下,电子空穴对向试样冷端移动,并且在那里复合,把电离能释放到环境中去。

在某些半导体中,高温下附加的热传输被认为是激子对导热系数的贡献。激子是束缚的电子空穴对,它们是电中性的,能传输激发能但不传输电荷。但是,激子对热传输的贡献仅仅是一种可能性而已,在实验论证方面至今还存在着争论。只有当激子具有足够低的激发能,它的贡献可能才有意义。在半导体中,引起晶格热阻的那些因素与介电晶体相同,除了声子散射外,还有电子散射。但是,只有在非常低的温度下,声子-电子散射才举足轻重。在文献^[11]中已对半导体的导热系数作了综合的评述。

(2) 非晶体材料^[20~25]

关于非晶态材料的导热机制和规律,我们以玻璃作为一个实例进行分析。玻璃具有近程有序、远程无序的结构。在讨论它的导热机制时,通常近似地把它当作只有几个晶格间距大小的极细晶粒组成的“晶体”来处理。这样,就同样可以用声子导热的机构来描述玻璃的导热行为和规律。



从前面晶体的声子导热的机制中,已知声子的平均自由程由低温下的晶粒直径大小减小到高温下的几个晶格间距的大小。因此,对于其晶粒直径大约只有几个晶格间距的玻璃来说,它的声子平均自由程在不同温度变化不大,其数值近似等于几个晶格间距的值。

根据声子导热的方程式可知,玻璃的导热系数随温度变化的关系,在较高温度以下的所有温度范围内将主要由热容与温度变化的关系来决定,在较高温度以上则还需考虑光子导热的贡献,使得玻璃的有效导热系数在高温下将明显增大。与此相反,许多部分透明晶体的导热系数曲线在室温以上随着温度上升而平稳地下降,到高温时曲线则突然向上翘,从而在导热系数曲线上出现一个最小值。这是因为在高温下材料内辐射热传递明显增大,在总的导热系数中,除了声子导热外,光子导热的贡献在高温下迅速增大,假如材料对红外辐射是完全透明的,那么在材料和辐射之间就不存在相互作用。假如材料是不透明的,那么热传递就是单一的声子导热过程。只有那些对红外辐射部分透明的材料,导热系数中才含有辐射导热的部分。对红外辐射部分透明的材料,它的每个体积元吸收了一部分入射的辐射能,同时还再辐射出辐射能。因此,这类材料除了声子导热外,还有一部分能量通过辐射和再辐射从材料中透射出去。这类材料总的有效导热系数等于声子导热系数与辐射(光子)导热系数之和。在极限情况下,当试样的厚度远大于光子的平均自由程时,那么有效辐射导热系数与 T^3 成正比,并且与材料的平均消光系数成反比。另一种极限情况是试样厚度非常薄,材料的有效辐射导热系数则与试样的厚度成正比,并与 T^3 成正比,因此,有效辐射导热系数这时就不再是材料的一个本征性能。

(3) 磁绝缘体材料^[26~28]

磁绝缘体材料因为具有新的独特的热迁移机制而引人注目。在低温下,由于磁绝缘体晶格内排列的磁矩之间的耦合效应,提出了自旋波或磁振子的概念,它一方面作为热迁移的一个新的机制,同时,又是声子迁移的一个热阻机制。在邻近原子自旋之间的能量交换也许是粗略判别温度上限值的一个依据,在该温度上限值条件下,就需要对磁矩之间的耦合效应加以考虑。在很低温度下,铁磁绝缘体的自旋波导热系数大致与 T^2 成正比。因此,在足够低的温度下,磁振子和声子的平均自由程被边界所限制而接近相等,且与频率无关。随 T^2 变化的磁振子导热系数将大于随 T^3 而变化的声子导热系数。总的导热系数则等于磁振子导热系数与声

子导热系数之和。

(4) 多相复合材料

多相复合材料作为一种在众多领域中已获广泛应用的重要工程材料,其导热性能和传热机制的研究十分活跃。多相复合材料通常由不同固相和气相复合而成,其中的固相包括金属和非金属材料以及晶态和非晶态材料,形态上则包括块体、薄膜、纤维和粉体。因此,在多相复合材料的传热包括导热、辐射和对流。为便于对传热机制分析,通过把导热、辐射和对流对材料有效导热系数的贡献分解成若干导热因子,即

$$k_e = f\{k_s(k_{SC}, k_{SF}, k_{SM}), k_R(k_{RC}, k_{RS}), k_G, k_C\} \quad (1-14)$$

式中 k_s 为固相导热因子,包括非金属晶态相导热因子 k_{SC} ,玻璃相导热因子 k_{SF} ,金属相导热因子 k_{SM} ; k_R 为辐射导热因子,包括气相(气孔内)辐射导热因子 k_{RC} ,固相辐射导热因子 k_{RS} ; k_G 为气相导热因子; k_C 为气相对流导热因子。

根据导热的微观理论,上述各导热因子都是通过不同的导热载体实现传递的。 k_C 和 k_F 的载体为声子, k_M 的载体为电子, k_G 和 k_S 的载体为光子。各种载体通过自身的运动和碰撞实现热量的传递,并按不同权重对多相复合材料有效导热系数 k_e 做出贡献。对同一种材料而言,体积密度和温度的变化都会影响各导热因子对 k_e 的贡献权重。绝热材料是一种常用的多相复合材料。

1.3.2 影响材料导热系数的物理和化学因素^[1, 7, 10, 32~43, 47]

材料的晶体结构、显微组织和外部环境的任何变化都将直接引起导热系数值和趋势的变化。问题的复杂性还在于,每种因素对不同物质导热系数的影响,不仅程度不同,而且影响性质的变化趋势有时甚至会截然相反,如温度的影响就是如此。

1.3.2.1 温度

温度是影响导热系数的一个最基本因素。对于导热系数曲线,人们不仅在理论上作了许多预测研究,提出了许多理论计算式,而且还进行了大量的实验验证。结果表明:各个研究者对同一种材料所预测和实测的导热系数,在数值上尽管有可能不太吻合,但是所得到的导热系数随温度变化的曲线趋势相当一致的。根据实验结果,已建立了各种物质或材料从室温到高温的导热系数曲线的经验关系式。除氧化锆外,绝大多数无



机非金属晶体材料的导热系数在室温以上几乎都与绝对温度的倒数近似成正比,或热阻 R 与绝对温度 T 近似成正比,并可近似地表示为

$$k = \frac{a}{T} + b \quad (1-15)$$

$$R = gT + h \quad (1-16)$$

式中 a 、 b 、 g 和 h 是由实验确定的常数。式(1-15)和式(1-16)已为大量实验结果所证实,而且也与声子导热的理论相吻合。因为随着温度的升高,当温度约为 0.28 德拜温度时,导热系数出现最大值,温度再升高,声子热容已逐渐接近为一常数,但格波(声子)振动的振幅却不断增大,振动的非简谐性程度也增大,使声子平均自由程 Λ 逐渐减小,进而使 k 不断减小。

当温度升到足够高时,例如对高温氧化物来说在 1300~1500℃时,辐射导热的贡献开始明显增大。光子导热贡献的增大,在一定程度上抵消了声子导热随温度升高而减小的量,因而使得总的导热系数几乎不随温度变化而变化。如温度再升高,导热系数反而会随着温度升高而略有上升,热阻则会有所降低。

对于玻璃等非晶态材料,在室温以上导热系数 k 随着温度升高几乎成正比增大,并可近似地表示为

$$k = cT + d \quad (1-17)$$

$$R = \frac{I}{T} + J \quad (1-18)$$

式中 c 、 d 、 I 和 J 为实验确定的常数。

对于大多数金属而言,其导热系数随温度的变化几乎为线性函数,在室温以上可近似地表示为

$$k = k_0(1 + bt) \quad (1-19)$$

式中 k_0 指 0℃时的导热系数, b 为实验确定的常数,可正可负。

1.3.2.2 化学组分及杂质

任何物质或材料的化学组分越复杂,杂质含量越多,或者加入另一组分形成的固溶体越多,它的导热系数降低得越明显。第二组分和杂质的加入,或固溶体的形成,都破坏了晶体的完整性,容易引起或产生晶格的歪扭、畸变和位错,使晶体结构变得复杂,使原来晶格中产生一种类似热运动的附加的“扰乱”,引起声子或电子散射增加,非简谐振动加剧,这都

使声子或电子的平均自由程减小,导致导热系数的降低。 MgO 和 NiO 所形成的固溶体,它的导热系数比纯 MgO 和纯 NiO 都低,同样金和银形成固溶体,它的导热系数比纯金和纯银都要低得多。在氧化铬中添加铝制备金属陶瓷时,由于形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体,导热系数也明显降低。由于热散射的平均自由程随温度升高而减小,因此杂质或形成的固溶体降低导热系数的作用与所处温度有关,随着温度降低,降低效应更为明显。

1.3.2.3 晶体结构

晶体结构对导热系数的影响主要表现在如下三个方面:

(1) 晶系和空间群

不同晶系的晶体,其结构复杂程度也不同,晶体内部结构中对称要素组合方式的空间群也不同。晶体结构复杂的和对称中心少或没有的材料,声子的散射加剧,导热系数也较小。即使对于那些结构相类似但复杂程度略有不同的材料,其导热系数值也会出现比较明显的差别。例如,镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)与 Al_2O_3 、 MgO 的结构相似,而且它们的热容、膨胀系数和弹性模量都比较接近,但由于 MgAl_2O_4 的结构更复杂,因而它的导热系数比 Al_2O_3 或 MgO 要低得多。再如,莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)的结构比 MgAl_2O_4 更复杂,因而导热系数更低(见表 1-2)。

表 1-2 材料晶体结构对导热系数的影响

	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	MgAl_2O_4	Al_2O_3	MgO
结构复杂程度	***	**	*	*
$k[\text{W}(\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})]$ 100℃时	6.1	14.9	30	36

晶格结构复杂的程度还会影响导热系数随温度变化的曲线。大量实验表明,具有复杂结构的材料的声子平均自由程,在高温下比较容易接近或达到其最小极限值即晶格尺寸值,得到较低的导热系数。

(2) 多单和单晶

与单晶体比较,多晶体在结构上的完整性比较差,加上晶界上杂质和畸变等影响,使声子散射增加。这种效应在较高温度下更为明显。

(3) 晶轴方向

除立方晶体等少数晶体外,很多单晶体不同晶轴方向的导热系数也明显不同,这是因为不同晶轴方向对声子散射有所差别,其声子平均自由



程也不同。表 1-3 是作者应用激光热导仪测定 LiTaO_3 单晶体不同温度下的热扩散率计算得到的 x 轴和 z 轴方向的声子平均自由程,具有明显的各向异性。

表 1-3 LiTaO_3 单晶 x 轴和 z 轴方向在不同温度下的声子平均自由程

温度(°C) Δ (nm)	250	300	400	500	600±2 (居里温度)	630
Δ_x	0.512	0.483	0.441	0.405	0.334	0.427
Δ_z	0.419	0.394	0.356	0.326	0.287	0.340

(4) 晶态和非晶态

由于非晶态材料结构呈现近程有序、远程无序的特点,其“晶粒”尺寸与晶格间距相近,它的声子平均自由程在各个温度下均接近于一常数,即晶格间距尺寸。因此,其导热系数在各个温度下都要比晶态的低。以石英晶体和石英玻璃为例。在 100 K 时,前者的导热系数几乎要比后者高两个数量级。晶体和非晶体导热系数随温度变化的规律也完全不同。前者随温度升高而降低;后者随温度升高而增大。

1.3.2.4 显微组织和缺陷

显微结构和缺陷对材料导热系数的影响很大。在完全是简谐晶格振动的理想晶体中,不存在热阻。实际晶体的原子排列总存在着不完整性,即存在各种各样的缺陷:点缺陷如空位和间隙原子;线缺陷如位错;面缺陷如晶界和相界面等。各类缺陷都是引起声子散射的中心,因此都会减小声子平均自由程和导热系数。缺陷对总的导热系数的影响,由与倒逆过程的平均自由程相比较的相对声子平均自由程决定。为讨论方便起见,通常把晶体的缺陷按其大小分为原子线度的缺陷(如杂质原子和位错)和较大尺寸的缺陷(如晶界和气孔)。由小尺寸缺陷散射的声子平均自由程很难计算,但是可近似地认为它与温度无关,而与缺陷浓度有关。因此,在德拜温度以上,具有这类缺陷的物质的总热阻 R 可写成

$$R = aT + b \quad (1-20)$$

式中 a 指由缺陷的浓度和类型决定的常数, b 指由晶格导热系数确定的常数。

在接近绝对零度时,对较大尺寸缺陷如晶界的散射效应已进行了研究。低温下晶界散射是晶体总热阻的主要来源;在室温和室温以上,声子

在晶界和气孔上的散射小到可予忽略。各种缺陷对声子的散射及对导热系数的影响,已列在表 1-2 中。

晶界面的大小与晶粒尺寸有关,晶粒大小对导热系数的影响可表示为:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{vdT^3} \quad (1-21)$$

式中 d 为晶粒尺寸, v 为声子速度。

晶界对导热系数的影响,除了它对声子的散射作用外,还表现在它本身的导热系数与晶粒内部的导热系数的差别上。由于相邻晶粒的取向不同,晶界的原子排列远较晶粒内部不规则和疏松,且易于聚集杂质,因此导热系数比晶粒内部低。对于多晶体来说,晶粒内部、晶界和气孔的导热系数各不相同,这三者决定了多晶体总的导热系数。减小晶界宽度、增大晶粒尺寸以减小晶体中晶界体积的百分比,以及把晶界的非晶态转化为晶态,都将使晶体材料总的导热系数增大,反之则降低。晶界宽度与晶界上的杂质含量有关。假定晶界的宽度为 2 nm,晶界的导热系数 $k=1.67 \text{ W}(\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$,则晶界对多晶体导热系数的影响(相对值 k_T/k_S)由图 1.1 所示的曲线表示。图中 k_S 和 k_T 分别表示晶格的导热系数和多晶体总的导热系数。 $k_S=0.1$ 的曲线与多晶 MgO 的条件相近。由图 1.1 的曲线表明,对于像 BeO 这样的高温导材料,或对于晶粒尺寸很小的材料,晶界的影响就更加明显。

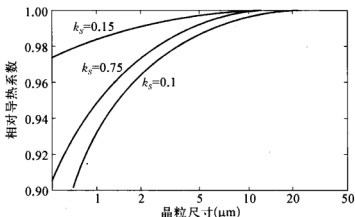


图 1.1 晶界对导热系数的影响(计算值)

1.3.2.5 原子量、密度、弹性模量

大量的实验指出,在介电体中热传导的速度是非常迟缓的。因为晶体中存在非简谐振动的三次方位能,使得声子之间产生相互的作用,从而



大大减弱了以声子为热载体的传导热量的能力。三次方微扰位能引起了声子和声子间的散射作用,产生热阻,减小了导热系数。根据量子力学进行的计算和分析,晶体材料总的热阻 R 可表达为

$$R = \frac{1}{k} = \frac{AT^m}{e^{\Theta/2T} - 1} + BNT + \frac{1}{vdT^3} \quad (1-22)$$

式中 A, m, B, n 为常数, $m = 1-2, 0 < n < 1$ 。式(1-22)中的第一项表示声子间相互散射而产生的热阻,第二项为晶体中的杂质或不均匀性导致声子散射所产生的热阻,第三项表示声子在晶粒晶界处的散射所产生的热阻。由式(1-22)可发现,影响 R 最主要的因素是德拜温度 Θ , Θ 与晶体的原子量 A 、理论密度 ρ 和压缩系数 X 等有关,并和

$$A^{-\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{6}} \cdot X^{-\frac{1}{2}} \quad (1-23)$$

成正比。也即,在一般情况下,理论密度 ρ 愈小的物质, Θ 愈大, R 愈小,则导热系数愈大。因此,比较轻的物质一般具有较大的导热系数;压缩系数 X 愈小或弹性模量愈大的物质, Θ 愈大, R 愈小,则导热系数愈大。因此结合能较大的物质一般总具有较大的导热系数;原子量 A 愈小的物质, Θ 愈大, R 愈小,则导热系数也愈大。

由于导热系数和晶体的结合能大小有关,反映结合能大小的热膨胀系数和熔点等,也与导热系数存在着一定的内在联系。一般来说,热膨胀系数较大的物质,其导热系数就比较小。对于各向异性的物质,热膨胀系数较小的那个方向,导热系数较大;反之,在热膨胀系数较大的那个方向,导热系数则较小。这种规律在石墨、石英和 TiO_2 等许多物质和材料中都得到了证实。

物质的导热系数与其分子量的大小有关,对于化合物来说,其组成元素原子量(相对原子质量)接近程度也会直接影响化合物的导热系数。组成二元化合物的两种元素的原子量愈接近,晶格振动的非简谐性也愈小,导热系数就愈大;反之,原子量相差得愈大,晶格振动的非简谐性也愈大,导热系数就愈小。Kingery 对氧化物和碳化物分别在 800°C 和 600°C 研究的结果示于图 1.2。铍的原子量为 9.01,镁的原子量为 24.3,铝的原子量为 26.98,镍的原子量为 58.7。氧的原子量为 16,与铍的原子量最接近,接下来是镁、铝和镍。其导热系数大小的次序也应该是 BeO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 NiO ,这同实验测定的结果完全一致(见表 1-4)。

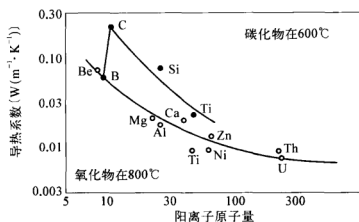


图 1.2 阳离子原子量对某些氧化物和碳化物导热系数的影响

表 1-4 元素原子量接近程度对所组成的化合物导热系数的影响

化合物名称	气孔率 (%)	导热系数 $[W(m^{-1} \cdot K^{-1})]$				化合物中金属元素的原子量	金属元素与氧的原子量差值
		100℃	600℃	1 000℃	1 200℃		
BeO	4.67~9.95	209.3	44.8	19.3	16.5	9.01	6.99
	0	219.8	46.9	20.3	17.2		
MgO	2.8~8.1	34.5	11.0	6.7	5.86	24.31	8.31
	0	36	11.5	6.99	6.11		
Al ₂ O ₃	4.5~7.3	28.8	8.71	5.86	5.27	26.98	10.98
	0	30.3	9.13	6.15	5.53		
CaO	8.75	13.9	7.58			40.08	24.1
	0	15.2	8.29				
NiO	25.7	9.21	4.19	3.14		58.71	42.71
	0	12.4	5.69	4.48			
ZrO ₂	12.3~14.4	1.67	1.80	1.97	2.05	91.22	75.22
	0	1.97	2.09	2.30	2.39		

表 1-4 的结果表明：二元化合物的导热系数随着所组成的两种元



素原子量差值的增大而减小。这种效应随着温度的升高而逐渐减弱,这是因为随着温度的升高,由于化合物中两种元素原子量不等而引起的结构的不对称性逐渐有所改善。

1.3.3 材料导热系数测试方法^[1~3, 5, 10, 44~59]

1.3.3.1 概述

导热系数对物质晶体结构、显微结构和组分的很小变化都非常敏感,因此所有的导热系数的理论计算方程几乎都有较大的局限性。导热系数数据至今仍然主要依靠实验测定获得。固体导热系数的实验研究可以追溯到 18 世纪。1753 年 Franklin 提出了不同材料具有不同的接受和传出热量能力的概念。1787 年, Fordyce 首先进行了纸板和生铁热传导能力的试验。测试固体导热系数的第一个稳态比较法,是由 Franklin 提议,并由 Ingen-Hausz 在 1789 年完成的。该方法后来又由 Despretz 作了改进,并于 1822 年发表了“若干固体物质的导热系数”的著名论文。Despretz 的方法后来被 Wiedemann 和 Franz 用来测定了许多种金属的相对导热系数,并由此提出了著名的惠特曼-弗兰兹定律的假设。测试固体导热系数的第一个稳态绝对法是由 Forbes 在 1851 年提出的。Angstrom 在 1861 年提出了第一个非稳态绝对法。他们的研究作为以后导热系数各种测试方法的发展奠定了基础。

在固体导热系数的实验测定中,对于不同的试验温度范围和具有不同导热系数数值范围的各类材料,需要许多不同的测试方法。因此,至今还没有一种测试方法能适用于所有的材料和所有的温度范围。在选定一种合适的测试方法时,需要考虑如下因素:材料的物理特性,把试样加工成所需几何形状的可能性和难易程度,所需的测试准确度和精度,测试周期的长短,建立测试装置所需的时间和资金。

导热系数的测试方法很多,如果按热流的状态,一般可分为稳态和非稳态法两种;也有人把它分为稳态法、准稳态法和非稳态法三种。在稳态法测试中,待测试样处在一个不随时间变化的温度场内,当达到热平衡后,根据测定通过试样面积热流量即单位面积上的热流量,试样热流方向上的温度梯度,以及试样的几何尺寸等,根据傅立叶定律直接测定导热系数。在非稳态法测试中,试样的温度分布随时间而变化。测试时,通常使试样的某一部分温度作突然的或周期的变化,而在试样的另一部分测量温度随时间的变化速率,进而直接测出试样的热扩散率 a ,通过下式求出

导热系数 k , 即

$$k = \alpha \rho c_p \quad (1-24)$$

式中 c_p 指比定压热容, ρ 指密度。

1.3.3.2 稳态法

用稳态法测定导热系数时, 简要的问题是要得到一个与建立物理模型时所作的假设相符合的热流图象。通常采用下面三条途径: (1) 设计一种装置, 把热流约束在规定的方向; (2) 设计形状便于制备的试样, 以得到便于作数学描述的热流图象; (3) 推导出相应的数学公式以描述试样中的热流图象。采用上述的不同途径, 又可把稳态法分成两大类: 纵向热流法和径向热流法。

用稳态法测定导热系数的第二个根本问题是测定待测样品的热流速率。解决的途径通常有: (1) 测定流过试样的热量; (2) 测定用来加热试样的热量; (3) 使热量等同地通过待测样品以及与之串联的已知导热系数的参考试样, 这时, 参考样品实际上起着卡计的作用, 这就是常用的比较法。

在稳态法中无论采用哪种方法, 都必须使主发热器产生的热量全部流过试样, 热流线应垂直于试样的横截面, 整个系统应达到稳定的热平衡状态, 在二次仪表允许的条件下, 应使试样上待测的温差尽可能小些。

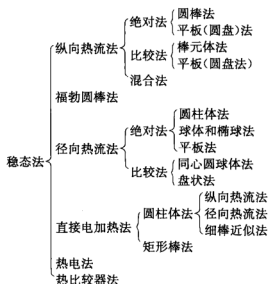


图 1.3 导热系数稳态测试方法分类图

关于已有的导热系数稳态测试方法,美国普渡大学热物理性质研究中心(TPRC)曾作了如图 1.3 所示的分类。

为了对所建立装置的测试准确度或误差分析作必要的验证,研究者通常用标准样品对测试方法及装置进行校验。作为导热系数标准样品的物质,在相当宽广的温度范围内必须具有良好的化学稳定性和物理稳定性;其次,在工艺上易于制备出高纯度和晶体结构、显微结构稳定的不同形状的样品,而价格又不昂贵。

常用的导热系数标准样品主要有两种:一种是作为非金属材料即导热系数较小的材料的标准样品——多晶 α - Al_2O_3 ;要求纯度达到 99.5%,致密度达到 98% 以上。另一种是作为金属材料即导热系数较大的材料的标准样品——阿姆可(Armco)工业纯铁,要求纯度达到 99.998%,经过充分的退火,其残留电阻率 $\rho_0 = 0.0327 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。上述两种标准样品不同温度下的导热系数推荐值,也已由 TPRC 给出。

1.3.3.3 非稳态法

非稳态法在原理上与稳态法的根本差别在于,前者在测试过程中试样的温度分布是随时间而变化的。实际测试时,通常使试样的某一部分温度作周期的或者突然的变化,而在试样的另一部分测量温度随时间的变化速率,再根据由特定的边界条件所推导出的非稳态导热方程式的解,计算出热扩散率。非稳态法有许多种各有特色的测试方法和装置。不同的待测对象、不同的测试温度范围以及各种不同的测试要求,需要采用远为不同的测试方法。因此,非稳态法和稳态法是各有特色、互为补充的。

非稳态法的最大特点(也是优点)有两个:一是测试周期短。通常只需几分钟、几秒钟,甚至几个微秒,就可完成稳态法需要几小时才能测出的实验结果;二是非稳态法中的不少测试方法,通常有可能同时测出热扩散率和比热容的数据,进而获得导热系数数据。这在稳态法中是无法做到的。其缺点是:非稳态法中大多数方法的测试误差通常要比大多数稳态法略大一些。主要原因是:在测试过程中往往很难完全满足非稳态法所要求的边界条件;而且由此引进的误差不像稳态法那样易于作数学上的描述和计算。此外在大多数情况下它所要求的二次仪表要比稳态法具有更高的响应速率、灵敏度和精度。

非稳态法的发展历史和稳态法一样十分悠久。第一个非稳态绝

对法是由 Angstrom 在 1861 年提出的。经过 100 多年来的发展,非稳态法已发展出许多种不同类型的方法和装置(见图 1.4)。其中特别是由 Parker 和 Jenkins 等提出和研究成功的闪光法(flash method),以及在该方法的基础上由许多研究者进一步发展和完善的激光脉冲法,具有许多独特的优点,突破了多年来经典测试方法的局限,引起了人们极大的兴趣和重视。现在,非稳态法以激光脉冲法为代表已极大地扩大了测试温度范围,同时也极大地扩大了用同一装置测定不同导热系数材料的范围。试样一般厚度为 1~3 mm,直径约为 10 mm。能测定厚度为几百纳米薄膜的激光脉冲法及装置,已由作者在 2006 年研制成功。

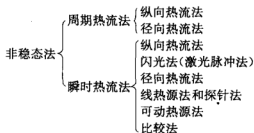


图 1.4 导热系数非稳态测试方法分类图

非稳态法的分类方法很多。按测试过程中热流的方向可分为径向热流法和纵向热流法;按测试过程中所处的边界条件可分为在第二类边界条件下的恒流法,第三类边界条件下的正常状况法等。其中恒流法根据不同的条件又可分为下述四种:

(1) 基于求解半无限大物体及平面热源的导热微分方程而建立的定常功率平面热源法;

(2) 基于求解半无限大物体及具有平面热源-热汇的导热微分方程而建立的定常功率平面热源-热汇法,或称为热脉冲法;

(3) 基于求解无限大平板平面及热源的导热微分方程而建立的定常功率平板法;

(4) 基于求解无限大平板及平面热源的导热微分方程,并限于利用其准稳态阶段而建立的定常功率准稳态平板法。

根据所加热流的特点和方式,非稳态法还可分为如图 1-4 所示的八种。非稳态法常用的标准样品也与稳态法相同。非金属材料的标准样品为 α - Al_2O_3 ;金属材料的标准样品为 Armco 纯铁。



此外,在宇航技术等领域中,有的材料在使用的极短时间内,往往会发生激烈的化学反应或者其他物理的和状态的变化,如果用前面介绍的常规测试方法,很难测得热扩散率的正确值,即所测出的数据一般并不能代表材料实际使用过程中的热物性行为。为此,周本灏等对在材料烧蚀过程中直接测定材料热扩散率的方法,提出用变温不动边界的模型代替等温移动边界的模型,测定有烧蚀情况下的热扩散率的新见解,并且通过实验研究做了有益的尝试,取得了较好的结果。

1.3.4 应用导热性质研究材料显微结构和组织变化的若干实例^[1, 29~31, 36, 40~43, 47, 60~68]

热物理性质对材料显微结构和组织的变化十分敏感,因此应用热物性测试方法已成为研究材料微观结构变化一种新的实验手段和判据。在这方面,首开先河并已有大量报道的是通过比热容和热膨胀性能的实验测试研究材料的相变和观察微裂纹动态变化。1961年自测定小样品热扩散率的闪光脉冲法问世以后,为应用热扩散和导热性能研究材料相变、观察电畴有序变化和晶界析晶程度等提供了可能。

1.3.4.1 相变和电畴变化研究

LiTaO_3 是一种具有良好压电、热电和光电性能的重要铁电单晶体,1980年,在国际上作者首次报道了应用自行研制的激光热导仪测定热扩散率并进行了相变的实验研究(见图 1.5)。

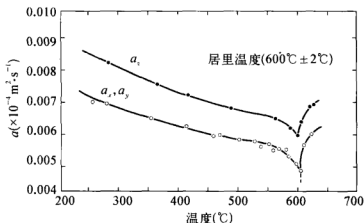


图 1.5 LiTaO_3 单晶各晶轴方向的热扩散率曲线

(a_x 与 z 轴平行, a_y, a_z 均与 z 轴垂直)

图 1.5 的结果表明, LiTaO_3 单晶热扩散率在 600°C 以下随温度上升而减小, 在 600°C 以上则随温度上升而增大, 在 600°C 附近出现突变点, 这与用电测法确定的相变点即居里温度一致。在该点极化的 LiTaO_3 单晶由铁电相转变为顺电相, 点群也相应由没有对称中心的 $C_{3v}(3m)$ 转变为有对称中心的 $D_{3d}(\bar{3}m)$, 对称性的增加以及电畴的消失引起热扩散率的增大, 热扩散率在居里温度的突变, 实际上是在该温度比热容和导热系数出现突变的综合反映, 在居里温度处, 比热容和导热系数均出现突变现已被实验证实。图 1.5 的结果还表明, LiTaO_3 单晶热扩散率具有明显的各向异性。在居里点以下, 铁电相 z 轴与 x 轴方向 α 差值平均为 $17.5\% \sim 19.4\%$, 在居里点以上, 顺电相 z 轴与 x 轴方向 α 差值平均为 $13.5\% \sim 15\%$ 。这表明 LiTaO_3 单晶的铁电相的热扩散率比顺电相的各向异性程度更明显。

此外, 作者还对掺杂(Ca 和 Fe)的锆钛酸铅(PZT45/55)陶瓷和掺杂(Sr 和 Ba)的偏铌酸铅(PbNb_2O_6)陶瓷进行了热扩散率的实验研究, 并据此观测到了相变点和电畴有无序的变化, 所确定的相变点与介电常数测试的结果一致。

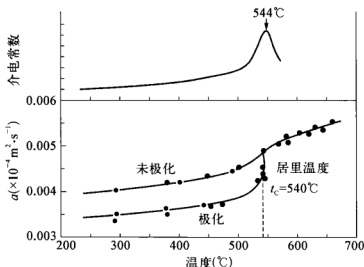


图 1.6 掺杂的 PbNb_2O_6 陶瓷的热扩散率和介电常数曲线

示于图 1.6 的 PbNb_2O_6 陶瓷热扩散率曲线与 LiTaO_3 单晶(图 1.5)的明显不同。极化过的和未极化过的 PbNb_2O_6 的 α 值均随温度升高而单调上升, 并在 540°C 左右有一突变, 但在曲线上均未出现峰或谷。该突变温度(540°C)与用 ϵ 测试方法确定的居里温度 544°C 相近。 PbNb_2O_6



陶瓷在 $540\sim 544^{\circ}\text{C}$ 发生铁电相到顺电相的相变,其结构也相应地由正交结构转变为对称性更高的六方结构,因此其热扩散率将增大。此外,在居里温度以下,极化试样的 α 值比未极化试样小 17%。这可能是极化试样内有序的畴结构和畴壁能增强对声子的散射。在居里温度以上,有序畴消失,因此极化和未极化的试样的 α 值和声子平均自由程又趋于相同。与其他铁电陶瓷相比, PbNb_2O_6 陶瓷导热行为的主要特点是 α 和 k 值特别低。以 300°C 为例,它的 α 值比 PbTiO_3 陶瓷和 PZT 陶瓷分别要小一倍和 30% 左右。其原因是前者具有的非填满型钨青铜型结构要比后两者的钙钛矿型结构复杂得多,对声子的散射当然就比较大。此外, PbNb_2O_6 陶瓷的气孔率比 PbTiO_3 和 PZT 陶瓷大,这可能是引起 α 和 k 值降低的另一个原因。

1.3.4.2 晶体导热性能的非晶态行为研究

大量实验研究表明,绝大多数介电晶体材料导热性能及其随温度的变化均遵从式(1-2)声子导热的规律。但是,也有个别例外,作者在实验研究 $\text{Sr}_{0.52}\text{Ba}_{0.48}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶导热性能时,就发现该晶体的导热性能具有非晶态导热行为(见图 1.7)。在 $130\sim 460\text{ K}$ 温区对该晶体 a 轴和 c 轴方向分别测定的导热系数曲线,与 Fischer 等在 100 K 以下的测定的 $\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 晶体导热系数数据形成一完整和光滑的曲线,这是非晶态材料一种典型的导热系数曲线。图 1.7 结果显示,在 383 K 处出现突变,表明发生了铁电相变,这与比热容的实验结果相吻合,该晶体 a 轴和 c 轴方向 k 相当接近。

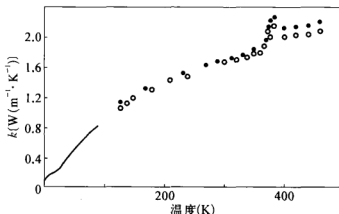


图 1.7 $\text{Sr}_{0.52}\text{Ba}_{0.48}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 晶体不同晶轴方向的导热系数曲线

图中: \bullet 表示 a 轴方向的测量值; \circ 表示 c 轴方向的测量值; 100 K 以下的曲线由 Fischer 等人测定的 $\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 导热系数数据作成

1.4 固体材料的比热容^[1, 2, 6, 8~10, 37, 61, 62, 64, 68, 70~88]

1.4.1 基本理论概述

物质从绝对零度时的最小能态升高温度时,能量的增加表现在四个方面:(1)晶格振动能的增大。原子围绕点阵结点,以一定的振幅和频率振动。温度升高引起振动频率和振幅增大,导致晶格振动能的增大;(2)具有转动自由度的分子转动能的增大;(3)电子运动能量的增大;(4)原子位置改变所引起的内能增加。例如无序化现象,形成 Schottky 或 Frenkel 缺陷,在转变范围内玻璃结构的改变等。由这四方面引起物质内能增加的同时,将伴随着结构熵的增加。

计算比热容时,只考虑晶格热振动晶格比热容和电子热运动电子比热容,不考虑转变潜热。在各个温度范围内,晶格振动能量和电子运动能量的变化都对比热容有贡献,只是在不同的温度,它们所作贡献的权重不同。当温度很低时,电子比热容贡献很小,可忽略不计。

在热力学里,固体的比定容热容 c_v 定义为

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v \quad (1-25)$$

式中 \bar{E} 为固体的平均内能。根据经典统计理论的能量均分定理,就可导出杜隆-珀替定律, $E = 3Nk_b T$, 式中 N 是指一克原子物质中的原个数数等于 6.023×10^{23} , 于是 1 摩尔热容 C_v^0 可表示为

$$C_v^0 = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = 3Nk_b = 24.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1-26)$$

式中 k_b 为玻耳兹曼常数。

显然,杜隆-珀替定律及相关的热的经典理论不能在所有温度范围内解释热的本质,需要应用晶格振动的量子理论克服这一局限,为此爱因斯坦和德拜分别提出了两个简化的数学模型,前一模型假定晶格中所有原子以相同频率振动,后一模型则用连续介质的弹性波代表格波,且假定弹性波在纵向和横向具有相同的波速。这两种模型比热容的计算式可参见本书第六章第一节。

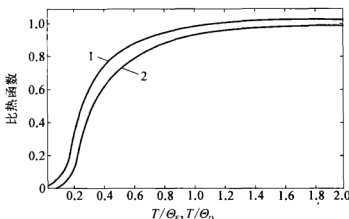


图 1.8 德拜比热函数和爱因斯坦比热函数的比较

1—德拜比热函数曲线;2—爱因斯坦比热函数曲线

图 1.8 所示为两种模型比热函数的曲线,图中 Θ_E 和 Θ_D 分别表示爱因斯坦温度和德拜温度。实验结果表明,在一般温区内,爱因斯坦模型与实验值相当吻合,但在极低温下,与实验值有较大偏离。其原因是该模型忽略了每个原子与其邻近的原子间的关联。此外该模型假定所有原子振动频率相同也过于简化了。德拜模型在一般温区与实验值能较好吻合,温度越低,两者结果越吻合。

1.4.2 电子比热容

1900 年,Drude 提出了金属的自由电子理论模型,假设:(1) 金属中含有与原子处于热平衡状态的自由电子;(2) 自由电子的势能等于单位体积内的电子总数乘以每个电子的平均能量。问题的关键是要确定其能量为 E 和 $E+dE$ 之间的电子数量。应用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法的经典理论,可按下式计算电子比热容 c_e

$$c_e = \frac{3}{2} N_e k_b \quad (1-27)$$

应用费米-狄诺克统计法则可得到在低温下电子比热容的表达式:

$$c_e = \pi^2 R (2m_e k_b / h^2) \left(\frac{\pi}{3\rho_e} \right)^{2/3} T \quad (1-28)$$

或简化成

$$c_e = \gamma T \quad (1-29)$$

式中 ρ_e 为单位体积内自由电子总数, γ 为比例常数, N_e 为每克原子内的电子总数, T 为绝对温度, m_e 为电子的质量, h 为普朗克常数, R 为气体常数。

当温度低于德拜温度并大大地低于费米温度时, 金属的比热容等于电子比热容与晶格比热容 βT^3 (β 为比例常数) 之和, 即

$$c_V = \gamma T + \beta T^3 \quad (1-30)$$

此关系式已被低温下比热容的测定结果所验证。当温度足够低时 ($T < 1\text{ K}$), 电子比热容贡献大, 而在高温时晶格比热容的贡献大。

1.4.3 磁比热容

有两种材料的总比热容显示出有磁的贡献, 一种是铁磁材料, 另一种是亚铁磁材料。铁磁材料是一种含有自发磁矩的材料, 也就是说, 这种材料即使无外磁场的作用, 材料本身也有磁矩, 并显示出相邻自旋平行排列的磁有序。铁磁材料具有居里温度 T_C 。居里温度的定义是: 材料超过该温度后, 磁化强度即消失, 变成顺磁体。居里温度是有序铁磁相与无序顺磁相的分界点。

反铁磁体是一种自旋呈非平行排列的材料。当温度低于 Neel 温度时, 就没有净磁矩, 这种材料通常会出现磁滞现象, 并在磁化率曲线上显示出极大值。高于 Neel 温度时, 自旋可视为呈自由态, 材料变成顺磁体。有时亚铁磁材料类似于铁磁材料, 除非前者的相邻自旋不同或呈非平行排列。对于亚铁磁材料, Neel 温度的定义是: 有序铁磁相与无序铁磁相的温度分界点。对于亚铁磁体和铁磁体, 其内能可用下式表达:

$$\bar{E} = 4\pi V(2a_f J s a^2) \left(\frac{k_b T}{2a_f J s a^2} \right)^{3/2} \int_0^z \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} \quad (1-31)$$

式中 a_f 和 C_f 是取决于晶体结构的常数, a 是晶格常数, J 是量子力学交换常数, N_A 是阿伏伽德罗数, s 是自旋矢量的数值, V 是材料的体积。

低温时, 积分的上限 z 可用 ∞ 代替, 这样便于积分运算, 从微分方程 (1-31) 可导出磁比热容的计算公式

$$c_M = \frac{d\bar{E}}{dT} = C_f N_A k_b \left(\frac{k_b T}{2J s} \right)^{3/2} \quad (1-32)$$

式 (1-32) 表明: 在低温下铁磁对比热容的贡献与热力学温度 $T^{3/2}$ 成正比。金属铁磁体的总比热容等于电子比热容、晶格比热容和磁比热容

$\delta T^{3/2}$ (δ 为比例常数)之和,即

$$c_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2} \quad (1-33)$$

对于绝缘亚铁磁体,电子比热容可忽略不计,因此,总比热容可用下式表达:

$$c_V = \beta T^3 + \delta T^{3/2} \quad (1-34)$$

用 $T^{3/2}$ 除上式两边,得

$$c_V/T^{3/2} = \beta T^{3/2} + \delta \quad (1-35)$$

$c_V/T^{3/2}$ 对 $T^{3/2}$ 的关系曲线是一条斜率为 β 、截距为 δ 的直线。铁磁体和亚铁磁体对比热容的贡献的显著差别在于,前者取决于 $T^{3/2}$,而后者则取决于 T^3 。

1.4.4 比热容的实验研究

作者应用自行研制的 $0 \sim 1\,500^\circ\text{C}$ 冰卡计比热仪、 $-70 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 铜卡计比热仪以及美国 Perkin-Elmer 公司的差示扫描量丛计(DSC)对多种新型单晶材料、空间材料和铁电、压电功能陶瓷材料的比热容行为及其与相变、其他物理的关联性进行了研究。锆钛酸铅(PZT)陶瓷是具有优良压电性能的新型功能陶瓷材料,通过掺杂和调节 Zr 和 Ti 的摩尔比,来调控其性能。作者对两种 PZT 陶瓷进行了相变的比热容研究。

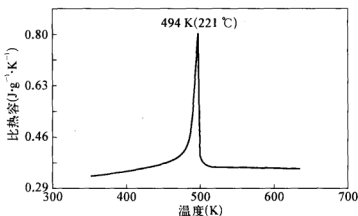


图 1.9 掺杂 PZT(96.5/3.5)陶瓷的比热容曲线

图 1.9 表明,掺 Nb 且 Zr 和 Ti 的摩尔比为(96.5/3.5)PZT 陶瓷的比热容曲线在 494 K(221°C)有突变,显示该温度出现铁电相到顺电相的

转变,这与介电常数测试结果吻合。

应用比热容确定单晶体的相变点的实验结果示于图 1.10。 LiTaO_3 单晶比热容曲线在 873 K 突变,出现铁电相到顺电相转变,相变点 873 K 即为居里温度,这与我们用热扩散率曲线确定的居里温度吻合(见图 1.10)。

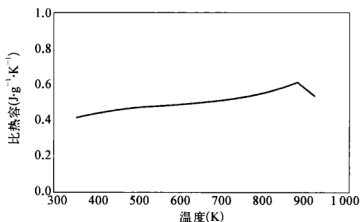


图 1.10 LiTaO_3 单晶比热容曲线

铌酸锶钡($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$)单晶的铁电相变温度与 x 值有关,从图 1.11 比热容曲线中,由突变点可以确定,当 $x=0.33$ 时,相变点为 335 K,当 $x=0.48$ 时,相变点升至 383 K。

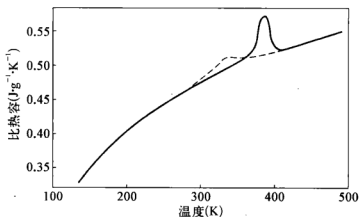


图 1.11 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶不同 x 值的比热容曲线
虚线为 $x=0.33$, 实线为 $x=0.48$

根据我们对多种氧化物单晶体材料比热容的研究结果以及大量的文献数据,不同氧化物单晶比热容值相差悬殊。多数情况下其比热容均存



在随晶体密度 ρ 增大而降低的趋势,并且可拟合成方程,以表示 c_p 与 ρ 的关联性,方程如下:

$$c_p = 2.21\rho^{-0.94} \quad (1-36)$$

1.4.5 比热容测试方法

1.4.5.1 概述

测定比热容的方法很多,一些研究者曾对各种比热容测试方法进行了分类,但由于分类的标准和依据并不完全相同,加上已划分的各类比热容测试方法和装置后来又经其他研究者作了改进和发展,衍生出许多所谓“改型”的方法或装置,这样就使比热容测试方法的分类更难以统一了,以致有些比热容测试方法干脆以研究者的名字命名。有人按热流状态,把比热容测试方法分为稳态法(如卡计法)、非稳态法(如脉冲加热法)和介于稳态和非稳态之间的 Corbino 法,但是,这种分类方法并不太严格,因而至今还未被人们广泛引用和接受。对固体比热容的测试方法,美国普渡大学热物理性质研究中心(TPRC)把它归纳为如下七种:

- (1) 能斯脱(Nerst)型真空绝热卡计法
- (2) 改进型绝热卡计法
- (3) 下落冰卡计法
- (4) 下落等温水卡计法
- (5) 下落等温铜卡计法
- (6) 电脉冲加热法
- (7) 比较法

在几乎所有测试比热容的方法中,以绝热卡计法(量热计法)的准确度最高,但测试时期较长,电脉冲加热法测试时期很短,测试温度高,最高可达 3 600℃,但测试误差偏大。这两类方法均为测定比热容的绝对法,比较法与绝对法相比,误差较大,但测试时期较短。测定热扩散率的激光脉冲法问世后,在该方法和装置的基础上,附加一些附件,即可用来进行比较法的比热容测定,从而大大降低了成本和节约了时间,因此对测定比热容精度要求不高的材料,也获得了较广泛的应用。比热容的标准样品通常用 α - Al_2O_3 (蓝宝石),在所有热物理性质测试方法中,以比热容的测试准确度最高,因此目前国际上已开始用 α - Al_2O_3 标样的实测值及其与 α - Al_2O_3 国际推荐值的百分偏差直接作为某一装置和方法测定比热

容的准确度。

1.4.5.2 下落卡计法

下落法也称混合法,各类下落法卡计共同点是试样在高温炉内加热到所需温度后,下落到等温卡计内,测量出试样释放的热量,因此所测定的比热容是炉温至卡计温度区间内试样的平均比热容,为减少试样下落过程的热损,通常把试样放在一个试样筒内做一次试验,第二次则是空试样筒的试验,两者相减所得试样释放的能量就精确多了。下落法卡计按卡计结构不同,又可分为冰卡计、等温铜卡计和等温水卡计。测试精度以冰卡计最高,结构也最复杂,等温水卡计精度较差,结构也最简单。这三种卡计测试比热容的精度通常随测试温度的升高而降低。

(1) 下落冰卡计法

冰卡计内为冰套和包围冰套的 0°C 水,其基本原理是,当装有试样的试样筒从炉温加热到 $t^{\circ}\text{C}$ 下落至冰卡计内,并从 $t^{\circ}\text{C}$ 冷却到 0°C 所释放的热量使卡计内部分冰套熔解成 0°C 的水,由此产生的相应体积变化 ΔV ,可由水银读数器测出,并由下式可求出待测试样(及筒)从 $t^{\circ}\text{C}$ 降至 0°C 所释放的热量 ΔQ ,再做一次空试样筒试验,两者相减,由此求出试样 $t \sim 0^{\circ}\text{C}$ 区间释放的热量 ΔQ 和比热容。

$$\Delta Q = \Delta V \cdot \rho \cdot K = \Delta M \cdot K \quad (1-37)$$

式中 ρ 为水银密度, ΔM 为相应于卡计内体积变化 ΔV 的水银重量变化, K 为转换因子。 K 值表示冰卡计内吸收的热量与水银变化量的比值,可由冰的熔解潜热和比容以及 0°C 水的比热容求出, $K = 270.57 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该方法测定比热容的误差,在 $100 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 温区内为 $\pm 0.2\%$,在 $900 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 温区内为 $\pm 1\%$,其最高使用温度为 2700°C 。

(2) 下落等温铜卡计法

该方法基本原理是把试样及筒加热到 $t^{\circ}\text{C}$ 后落入四周绝热的铜卡计内,由铜卡计外壁的铂电阻温度计测出铜卡计温升,再根据已知的铜卡计的热容量即可计算出试样筒释放的热量,再做一次只有试样筒的空白下落试验,即可知试样在 $t^{\circ}\text{C}$ 到室温区间释放的热量和平均比热容。

铜卡计的铜块通常用电解纯铜制成,轴向有一喇叭形的孔,可盛放落下的试样。铜块的外壁则均匀地绕有经过电绝缘的非常密的铂电阻温度计的丝,用来测定铜块的温升。铜块放置在杜瓦瓶或者有反射屏的金属容器内,在其底部通过隔热材料与容器接触,接触面很小。装有铜块的容



器则放在一个等温浴或等温油浴内。

该方法测试比热容温区很大,下至 -70°C ,上至 $3\,430^{\circ}\text{C}$,且操作方便,也有相当的精度,是下落法中应用最广泛的方法。

(3) 下落等温水卡计法

该方法是把加热到 $t^{\circ}\text{C}$ 的试样及筒落入经过绝热保温的等温水卡计内,精确测出水的温升,再经过一次试样筒的空白试验,即可求出试样从 $t^{\circ}\text{C}$ 到室温释放的热量,进而求出平均比热容,该方法结构最简单,操作方便,但测试误差在下落法中最大,且测试温区范围较小。

1.4.5.3 真空绝热卡计法

这种能直接测定真比热容的方法都是在能斯脱(Nerst)绝热真空卡计基础上发展起来的,并派生出多种改型,真空绝热卡计法的基本原理是:将一定质量的试样密封入卡计内,达到所需要的试验温度后,通入直流电加热卡计系统(包括试样、试样容器等),使之产生很小的温升。同时,通过调节绝热外壳的表面加热炉,使之也产生一个相同的温升,并时时与卡计系统的温度相等。此外,在卡计系统与绝热外壳之间抽成真空,并加有辐射屏,以减小它们之间的热交换。这样,卡计系统与绝热外壳之间便处于绝热的状态。测出输入卡计系统的热量及其温升,通过下式便可求出试样的真比热容

$$\frac{dq}{d\tau} = mc_p \frac{dT}{d\tau} + W_c \frac{dT}{d\tau} \quad (1-38)$$

$$c_p = \frac{1}{m} \left[\frac{dq/d\tau}{dT/d\tau} - W_c \right] \quad (1-39)$$

式中 $dq/d\tau$ 为单位时间输入卡计系统的热量, m 为试样质量, W_c 为卡计系统的能当量,其单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

真空绝热卡计法的另一个特点是:在中低温下特别是极低温下,它具有比所有比热容测试方法高得多的测试准确度,在 $-273 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 温区内,误差仅为 $\pm 0.1 \sim 0.2$,但是该方法结构复杂,测试周期也较长。

1.4.5.4 电脉冲加热法

下落卡计法和真空绝热卡计法的共同特点是测试周期都比较大。因此,随着测试温度的提高,特别在 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 以上,由于辐射热损明显增大,这两类卡计的测试准确度将随着试验温度的升高而明显降低。测定比热容的电脉冲加热法,由于测试周期极短,测试过程中试样由电脉冲加热所

得到的热量的热损很小,但是,这种方法的测试误差仍比较大。该方法首先由 Avramescu 在 1939 年提出。现在,试验温度的上限已高达 3 600℃。对于导体材料高温下特别超高温下真比热容的测定,是一种较有吸引力的方法。

电脉冲加热法的基本原理是:待测试样放在高温炉(真空腔内)中加热到试验所需要的温度后,通入一脉冲电流,使试样温度有一瞬时的温升。如果试样为直径一定的圆棒,则在电脉冲加入后某一瞬间,试样轴心处的温度还不致由于辐射热损而降低,则其真比热容可由下式确定

$$c_p = \frac{EI(d\rho/dT)}{m(d\rho/d\tau)} \quad (1-40)$$

式中 E 为试样中心区域由电压探针测出的电压, I 为脉冲电流, m 为试样中心区域(两根电压探针之间)部分的质量, $d\rho/dT$ 为温度 T 时试样电阻率温度系数, $d\rho/d\tau$ 为温度 T 时试样电阻率随时间 τ 的变化速率, ρ 为试样中心区域(两根电压探针之间)的电阻率。

测试时,把通过试样的脉冲电流以及试样中心区域的电压降都作为时间的函数,由示波器记录,就可按(1-40)方程计算出真比热容。

1.5 固体材料的热膨胀性质^[1, 2, 6~10, 37, 70, 75, 89~91]

1.5.1 基本理论概述

表征物体受热时长度或体积变化的热膨胀系数,是材料的重要热物理性质之一。对于那些处于温度变化条件下使用的结构材料,热膨胀系数不仅是材料的重要使用性能,而且是进行结构设计的关键参数。材料的热膨胀性能还与材料抗热振的能力、热应力分布和大小密切相关。此外,通过对材料热膨胀曲线的测定,还可进行材料相变、微裂纹的愈合和扩展等基础理论的研究。

热膨胀性能各向异性问题,不仅对单晶体,而且在经热压或拉伸工艺制备的多晶体材料中也普遍存在。具有不同对称性晶体的热膨胀系数的各向异性示于表 1-5。



表 1-5 不同对称性晶体的热膨胀系数

立方	α_1	α_1	α_1	0	0	0
六方	α_1	α_1	α_3	0	0	0
四方	α_1	α_1	α_3	0	0	0
三角	α_1	α_1	α_3	0	0	0
斜方	α_1	α_2	α_3	0	0	0
单斜	α_1	α_2	α_3	0	α_5	0
三斜	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6

表中 α_1 、 α_2 和 α_3 表示晶体体积变化, α_4 、 α_5 和 α_6 表示晶体形状变化, 单晶体在给定方向的膨胀系数可表示为

$$\alpha = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \cos^2 \theta_i \quad (1-41)$$

式中 θ_i 为给定方向与主晶轴之间的夹角。对于六方、四方和三方晶体, (1-41)式还原为

$$\alpha = \alpha_1 + (\alpha_3 - \alpha_1) \cos^2 \theta_3 \quad (1-42)$$

用晶格的简谐振动不能解释热膨胀、导热和高温时比热容增大等热学现象,因为它们都与晶格的非简谐振动有关。如果认为热运动不会改变离子平衡位置,每个离子的运动所受的力是简谐振动的力,力与离子偏离平衡点的大小成正比,那就会得出错误的结论:在各个温度下晶体中离子的平衡位置始终不变,即固体受热不会产生热膨胀。很明显,这与实验结果完全违背。事实上,离子作简谐振动只是一种近似假定,它忽略了位能中位移的高次方项。随着温度的升高离子振动的振幅将增大,位能中位移的高次方项也越来越重要。

一个离子振动的动能为

$$U = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - g x^3 \quad (1-43)$$

式中 x 为离子振动时的位移, m 为质量, ω 为角频率, $m \omega^2 x^2 / 2$ 表示简谐振动的位能, $g x^3$ 为高次项的纠正量,如果不考虑这纠正项,则运动方程

式应为

$$m(\ddot{x} + \omega^2 x) = 0 \quad (1-44)$$

而其解为

$$x_0 = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (1-45)$$

式中 A 为振幅, φ 为初相, $(\omega t + \varphi)$ 为振动位相。

考虑 gx^3 纠正项后, 离子振动的运动方程变为

$$m(\ddot{x} + \omega^2 x) - 3gx^2 = 0 \quad (1-46)$$

用微扰法, 使 $x = x_0 + \Delta x$, 代入上式求出 Δx 的一次近似

$$x = A \cos(\omega t + \varphi) - \frac{gA^2}{2m\omega^2} \cos 2(\omega t + \varphi) + \frac{3gA^2}{2m\omega^2} \quad (1-47)$$

则 x 的平均值为

$$\bar{x} = \frac{3gA^2}{2m \cdot \omega^2} \quad (1-48)$$

这说明考虑了高次项 gx^3 的纠正, 使得原点发生了移动。离子振动时的平均能量 \bar{W} 为

$$\bar{W} = \frac{m}{2} \overline{(x^2 + \omega^2 x^2)} = \frac{m}{2} A^2 \omega^2 \quad (1-49)$$

把式(1-49)代入式(1-48), 得

$$\bar{x} = \frac{3g}{m^2 \cdot \omega^4} \bar{W} \quad (1-50)$$

即三次项的作用使原点移动, 其移动大小与振动的平均能量 \bar{W} 成正比关系。如果所研究的振动是热振动, 则振动的比热容为 $d\bar{W}/dT$ 。对式(1-50)微分后, 得

$$\frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{3g}{m^2 \cdot \omega^4} \frac{d\bar{W}}{dT} = \frac{3g}{m^2 \cdot \omega^4} c_V \quad (1-51)$$

$d\bar{x}/dT$ 即为热膨胀系数, 它与固体的比热容 c_V 成正比, 这正好是格律乃森实验定律, 说明热膨胀系数随温度变化的规律与比热容随温度变化的规律相近。对双原子分子模型, 也可以从位能曲线对固体的热膨胀进行



分析,并应用到较多原子的三维晶体中。

1.5.2 热膨胀性质与其他物性的关联性及影响因素

1.5.2.1 与比热容的关联性

热膨胀系数和比热容都是由热振动的振幅所决定的。实验结果表明,在几乎所有温度下,物质的热膨胀系数与比热容的比值都接近于一个常数。在绝对零度时, α 和 c_v 都等于零,低温下它们都与 T^3 成正比,在德拜温度以上又都趋向于一常数。图 1.12 中的氧化铝的热膨胀系数和比热容的曲线证实了以上规律。

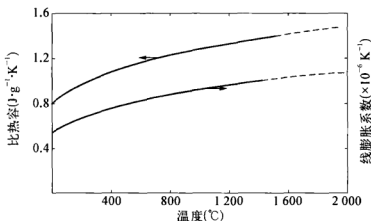


图 1.12 Al_2O_3 的热膨胀系数和比热容曲线

1.5.2.2 与熔点的关联性

热膨胀系数与物质内原子间的斥力、引力大小以及原子间的键能大小直接有关。具有强键的材料,热膨胀系数一般比较小,反之亦然。物质的熔点是其结合键强度的表征之一。由此可知,熔点高的材料,热膨胀系数也较小。

图 1.13 所示为氧化物和卤化物的线膨胀系数 α 与熔点 T_m (K) 的关系,并可表示为

$$\alpha = \frac{0.038}{T_m} - 7.0 \times 10^{-6} \quad (1-52)$$

元素 α 与 T_m 的关系则可表示为

$$\alpha = \frac{0.02}{T_m} \quad (1-53)$$

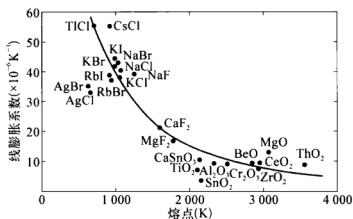


图 1.13 某些氧化物和卤化物线膨胀系数与熔点的关系

1.5.2.3 与键强度的关联性

热膨胀系数与材料键强度密切相关,并随键强度增大而减小。表征键强度的除熔点外,还有生成热和结晶能等,它们与热膨胀之间也可建立类似于式(1-52)和式(1-53)的关系,实验指出,很多物质的热膨胀系数与生成热 ΔM 的乘积近似等于一常数(见表 1-6)。

表 1-6 碱金属卤化物 α 与生成热 ΔM 和熔点 T_m 之间的关系

化合物名称	$\alpha \times 10^6$ (0~79℃)	$\alpha \times \Delta M$	$\alpha \times T_m (\times 10^{-4})$
LiF	92	11.0	8.0
LiCl	122	11.8	7.5
LiBr	140	12.2	7.6
LiI	167	11.9	7.5
NaF	98	10.9	9.6
NaCl	110	10.7	8.7
NaBr	119	10.8	9.0
NaI	135	10.3	8.8
KF	100	10.9	8.8
KCl	101	10.5	7.9

续 表

化合物名称	$\alpha \times 10^6 (0 \sim 79^\circ\text{C})$	$\alpha \times \Delta M$	$\alpha \times T_m (\times 10^{-4})$
KBr	110	10.7	8.0
KI	125	10.6	9.1
RbCl	98	10.4	7.5
RbBr	104	10.3	7.2
RbI	119	10.4	7.6

类似表 1-6 所揭示的热膨胀系数与表征键强度的物理量之间的关系,对于具有结构较简单的离子晶体材料,与实验结果比较吻合,但对于结构复杂或者非离子晶体材料,与实验结果有较大偏差,主要原因是结构复杂的材料键角较易改变,且缺乏预期变化的方法,此外,复杂结构材料的键型也各不相同。同类型结构的材料往往具有相似的热膨胀行为和相近的热膨胀系数。大多数材料在高温下热膨胀系数会连续地增大,因为随着温度升高,点阵空位的形成和增加对键强度的影响所致。

1.5.2.4 与原子量的关联性

元素的许多物理性质包括热膨胀系数都是元素原子量的周期函数。从图 1.14 中可以明显地看到热膨胀系数随原子量显示周期性的变化,其规律与熔点的倒数相同。

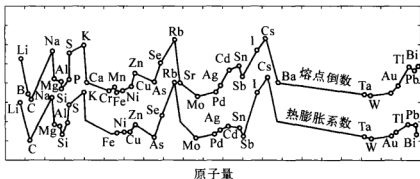


图 1.14 元素热膨胀系数、熔点与原子量的关系

1.5.2.5 与折射率的关联性

折射率 n 作为一个由物质结构决定的物理量与热膨胀系数之间存在

一定的内在联系,对于那些等角结构的简单化合物,如碱金属卤化物,这种联系更为明显。图 1.15 所示为钾和铷的卤化物的折射率 n 与热膨胀系数 α 有严格的直线关系。对于那些结构较复杂的化合物, α 与 n 的直线关系虽然不那么明显,但是,定性看,具有高折射率的物质,一般都倾向于具有高的热膨胀系数。如 CaO 和 MgO 的平均折射率都比较大,为 1.8 左右,它们的热膨胀系数也都比较大。同样地,折射率较小的物质一般都具有较低的热膨胀系数。硅铍石的平均折射率为 1.65 左右,它的热膨胀系数就比较小。可见,折射率减小或增大的程度往往与热膨胀系数减小或增大的程度是相匹配的。当然也有一些例外。例如锆石虽具有较大的折射率,但它的热膨胀系数却相当小。

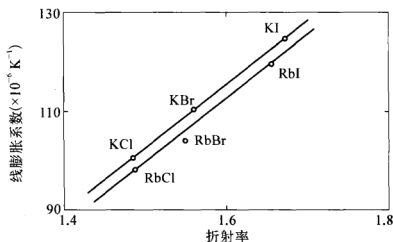


图 1.15 碱金属卤化物热膨胀系数与折射率之间的关系

1.5.2.6 与原子价和配位数的关联性

Megaw 从物质结构的观点提出,具有相同结构的晶体,其热膨胀系数与原子价的平方成反比(见表 1-7)。Megaw 的研究还发现,结构不同但原子价相同的物质,其平均热膨胀系数与配位数的平方成正比。为建立更普遍的关系式,他引用了 Pauling's 关于静电价 q 的概念, q 被定义为原子价与配位数的商。它建立的描述膨胀系数与配位数、原子价的关系式如下

$$\alpha = C/q^2 \quad (1-54)$$

式中 C 为常数, C 等于 1×10^6 。表 1-8 所列为配位数高的比配位数低的物质具有更高的热膨胀系数。



表 1-7 热膨胀系数 α 与原子价 z 的关系

结 构 类 型	物 质	原子价 z	$\alpha \times 10^6$	$\alpha z^2 \times 10^6$
岩盐(立方)	NaCl	1	40	40
	MgO	2	10	40
萤石(立方)	CaF ₂	2	19	76
	ZrO ₂	4	4.5	80
方解石(菱面体)	NaNO ₃	1	47	47
	MgCO ₃	2	11	44

表 1-8 热膨胀系数 α 与静电价 q 之间的关系

物 质	q	$\alpha \times 10^6$	$\alpha q^2 \times 10^6$
NaCl	1/6	40	1.11
CaF ₂	1/4	19	1.19
CuBr	1/4	19	1.19
MgO	1/3	10	1.11
ZrO ₂	1/2	4.5	1.12

1.5.2.7 影响膨胀系数的因素

显然,材料的微观结构、显微组织和组分无疑是影响热膨胀系数的主要因素。因此,热膨胀系数是用来动态观察结构相变和微裂纹扩张及愈合动态变化的重要手段。气孔对热膨胀系数的影响,很大程度上决定于气孔在材料中的分布状态,而气孔率的大小则影响不大。热膨胀系数不仅受到材料键强度而且受到结合键的类型影响。纯粹由共价键或离子键形成的晶体,通常具有较小的热膨胀系数,以范氏力结合的分子晶体,其热膨胀系数比较大。物质的热膨胀通常由两种不同的原因引起的:一种是由于键的长度增加,原子或者离子趋于远离;另一种是键的长度虽无变化,但键的方向发生了变化。键角的较小变化将引起较大的热膨胀。真正的离子键,在结构上是没有方向性的,而共价键有特定的方向。材料的

膨胀系数的另一个重要特点是既有正值,也可为零值、负值,即零膨胀和负膨胀。膨胀系数的各向异性不仅在单晶体中,而且在由热压制备的或者层状复合材料中广泛存在,特别是拉伸的有机膜,不同方向的膨胀系数相差很大,甚至相差几十倍。这对材料的应力计算和结构设计至关重要。

1.5.3 计算热膨胀系数的经验方程

在对材料组分和性能优化设计时,非常需要先对性能进行预判。为对热膨胀性能预判而开展的计算热膨胀系数的经验方程研究很有必要。在这方面较有代表的研究是 Turner 方程和 Kerner 方程。

Turner 推导经验方程时,对所研究的材料作三个假定:(1) 在外界温度变化时,材料内部的裂纹不会增大或增多;(2) 在冷却过程中,材料中各个晶粒的收缩与材料总的收缩相同;(3) 材料内所有的微应力均为纯粹的静态张应力和压应力(界面剪切予以忽略)。Turner 经过模型分析后提出能计算多晶体、多相体或复合材料体平均体膨胀系数 $\bar{\beta}$ 的表达式为

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_1 \cdot K_1 \cdot F_1 / \rho_1 + \beta_2 \cdot K_2 \cdot F_2 / \rho_2 + \dots}{K_1 F_1 / \rho_1 + K_2 F_2 / \rho_2 + \dots} \quad (1-55)$$

如果材料满足 $\bar{\beta} \approx 3\bar{\alpha}$,则同样可写出计算复合材料总的线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 的经验方程

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 \cdot K_1 \cdot F_1 / \rho_1 + \alpha_2 \cdot K_2 \cdot F_2 / \rho_2 + \dots}{K_1 F_1 / \rho_1 + K_2 F_2 / \rho_2 + \dots} \quad (1-56)$$

式中 β_1, β_2 分别为材料内为各个相的体膨胀系数, α_1, α_2 分别为材料内为各个相的线膨胀系数, K_1, K_2 分别为材料内为各个相的体积模量, F_1, F_2 分别为材料内为各个相的重量分数, ρ_1, ρ_2 分别为材料内为各个相的密度。

对于由不连续的晶粒组成的复合材料,Kerner 提出的经验式为

$$\bar{\alpha} = \left(\frac{4G_r}{K_r} + 3 \right) \sum_i \frac{\alpha_i \cdot V_i}{\left(\frac{4G_r}{K_i} + 3 \right)} \quad (1-57)$$

式中 G_r 为复合材料的剪切模量, K_r 为复合材料的体积模量, K_i 和 V_i 分别为各个相的体积模量和各个相所占的体积分数。



对于由两相混合而其中一相为分散相的复合材料, Kerner 提出的计算线膨胀系数的经验式为

$$\bar{\alpha} = \alpha_1 + V_2(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \left\{ \frac{K_1(3K_2 + 4G_1)^2 + (K_2 - K_1)(16G_1^2 + 12G_1K_2)}{(4G_1 + 3K_2)[4V_2G_1(K_2 - K_1) + 3K_1K_2 + 4G_1K_1]} \right\} \quad (1-58)$$

如果材料满足 $\bar{\beta} \approx 3\bar{\alpha}$, 同样可写出计算体膨胀系数的 Kerner 经验方程。经实验验证, 多数情况下, Turner 方程和 Kerner 方程的计算值与实测值均较吻合, 通常前者为负偏差, 后者为正偏差。

1.5.4 热膨胀系数测试方法

自 18 世纪初出现第一个最原始的热膨胀系数测试方法和装置以来, 至今已研发了多种不同原理的方法和实验装置。这些方法通常分为两大类: 一类是相对法或比较法。其特点是待测材料的热膨胀系数是相对于另一种材料(参考材料)热膨胀系数的比较值; 另一类是绝对法, 其特点是直接测定待测材料的热膨胀系数。在这两大类测试方法中, 最基本且应用最广泛的方法有五种: (1) 示差法(或称为顶杆法); (2) 测微望远镜直接观察法; (3) 干涉仪法; (4) X 射线法; (5) 体积测定法。后来问世的激光法和电脑的应用, 都使测试方法的测试精度和自动化取得了新的进展。目前, 测试热膨胀性质的温区已可从接近绝对零度到 4 000 K 左右。不同的测试方法各有特点和不足, 满足不同测试的需求, 相互补充。

示差法是一种经典方法。其优点是仪器结构简单, 比较可靠、实用, 易于进行自动化操作以及试验温度范围比较宽广, 目前最高测试温度已达 3 200℃, 其主要缺点是测试时需要利用已知热膨胀系数的材料做膨胀计, 测试误差的主要来源包括试样温度的准确测定以及待测试样在试验过程中的变形问题, 这对于易变形材料或者接近试样软化点时的测试更为突出。

测微望远镜直接观测法是热膨胀系数测试中, 特别是高温下测定大试样绝对膨胀值最常用的一种方法, 其测试精度相当高。该方法也已被用来测试材料在较低温度下的热膨胀系数, 测试时为保证试样温度更为均匀, 通常把试样悬挂在所需试验温度的液浴里。这种方法的最大特点是试验温度高。目前已达 3 600℃ 以上。测微望远镜的放大倍数一般大

于 500 倍,并具有不小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的分辨率及长的物距。在极高温下,通常用高温计测温,是该方法测试的主要误差来源,此外,要保证较长试样处于炉子恒温带内,且不能下垂变形,这也给实验带来不少困难。

测定膨胀系数的 X 射线法是基于 X 射线的平行光束被晶格原子散射后产生的衍射作用,其最大特点,一是能测定非常小的试样内晶体不同方向的热膨胀系数;二是能够测定外形不规则、体积很小且强度差的晶体试样,试样可加成细丝或者加工成粉末放入薄壁玻璃管中。

利用被待测试样分隔的两个表面反射的单色光的干涉原理测定热膨胀系数的方法,称之为干涉仪法。

产生干涉的条件由下式给出

$$2nL\cos\theta = N \cdot \lambda \quad (1-59)$$

式中 n 为两个反射表面之间大气的折射率, θ 为入射光束与表面法线之间的夹角, N 为干涉级数, λ 为单色光在真空中的波长。在真空条件下,两个反射表面之间试样的线膨胀系数 $\Delta L/L$ 可由干涉条纹的数目求出,即

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\lambda \cdot \Delta N}{2nL \cdot \cos\theta} - \frac{\Delta n}{n} \quad (1-60)$$

式中 ΔN 为通过标准干涉条纹的数目, Δn 为折射率的变化。

干涉仪法最主要的优点是,可以测定厚度不到 2 mm 的薄片试样的热膨胀系数,因此特别适用于釉层、涂层、珐琅和单晶体等试样的测试,此外,该方法比其他许多方法具有更高的测试精度,并可用照相方法自动记录实验数据,便于作永久的保存。该方法的主要缺点是,建立测试装置和进行实验操作的难度比较大,此外,测试过程中试样的轻微振动或倾斜都会带来很大的测试误差。

1.6 固体材料的热发射性质^[1, 2, 73, 92~98]

1.6.1 概述

物质原子中的电子受到激励就会产生振动,向外发射辐射能。辐射能的载体是电磁波,其波长范围从 X 射线、紫外线、可见光、红外线直到无线电波。从研究热学的角度来看,感兴趣的是那些能被物体所吸收,并



且在吸收时它们的能量又重新转换为热的那些射线,即从可见到红外的热射线。热辐射和热射线也遵循可见光的投射、反射和折射的规律并同样具有偏振性。

关于热辐射本质的理论,最早提出的“微粒说”,不能解释“绕射”现象和光谱中的光色问题,随后麦克斯威尔根据电磁场结构理论提出了“电磁波动说”,但也不能解释辐射的所有现象。于是,根据 20 世纪初普朗克创建的“量子说”,在“能”的观点上修改了过去的“微粒说”,认为单色光是由一群能量子即光子组成的,从而对“光电效应”、光谱中辐射能量的分布作出了解释。但是,至今只用一种理论还不能解释辐射的所有现象。辐射既具有波动特性,又具有量子特性。目前,除了“光电现象”以及光谱中辐射能分布等辐射现象外,对于其他许多辐射现象,一般都仍用波动说理论来解释。

物质的热发射率 ϵ 是表征物质辐射能力强弱的一个参数。它被定义为物质在一定温度下所辐射的热能与黑体在同温度下所辐射的能量之比值。 ϵ 值除了与物质结构、组分等有关外,在很大程度上还取决于物体的表面状态。因此,严格地说,材料的热发射率不同于导热系数等参数,它不是表征物质属性的一个物理量。但如果物体的表面是高度抛光的洁净光学表面,则它的热发射率才是一个物理量。

材料的热发射率 ϵ 随不同波长和发射方向而变化,并分别称为半球向发射率 ϵ_H 、法向发射率 ϵ_N 、定向发射率 ϵ_θ 、全(波长)发射率、单色(光谱)发射率 ϵ_λ 等,材料的热发射性质,除热发射率外,还应包括吸收率 α 、反射率 ρ 等,并且亦随不同波长和方向而变化,因此亦有 α_λ 、 ρ_λ 等派生的参数。在研究材料的热发射性质及其测试方法时常用的热辐射基本定律主要有普朗克定律,斯蒂芬-玻尔兹曼定律、基尔霍夫定律和朗伯定律。

1.6.2 固体热发射率变化规律及其影响因素

材料的热发射率在很大程度上取决于它的表面状态,包括表面粗糙度、氧化程度、污染和损伤情况等,其对材料热发射率的影响程度,不仅取决于材料的类型,而且还和材料所处的温度有关。一般而言,表面状态对金属材料热发射率的影响比较大,在不同温度下几乎都是如此。室温下表面状态对非金属材料的热发射率的影响不明显。非金属物质表面即使颜色和粗糙度发生变化,在常温下的热发射率一般都大于 0.85。例如,光滑浅灰色的大理石在室温下的热发射率与表面粗糙的红色砖相近;白

色的霜冻和冰在室温下的热发射率接近黑体。但这种现象仅限于常温下的长波辐射。

影响物质热发射率的另一个重要因素是温度。温度对物质热发射率的影响极为复杂。材料类型不同,温度对其热发射率的影响也不相同。大多数介电体材料的热射率一般随着温度的升高而减小。与此相反,大多数导体材料的热发射率一般都是随着温度升高而增大的。此外,温度变化对金属的全辐射性质和单色辐射性质有着不同的影响。温度的变化,会使金属材料的单色热发射率的光谱选择性发生显著的变化。因为随着温度升高,金属表面原来吸附着的有明显选择性辐射和吸收的气体分子部分或全部消失,使金属表面失去这种选择性吸收和辐射的特性。

一般来说,材料的热发射率是随波长而变化的。导体和介电体的热发射率、反射率和吸收率都随波长而改变。而且在相同波段内,导体和介电体的热辐射特性也有明显的差别。例如,在红外线波长范围内,导体将反射投射辐射的大部分,所以它辐射出的热量就比较少;介电体却能吸收投射辐射的大部分,因此它能辐射出较多的热量。介电体的热发射率在中低温下比导体要大。

物质的微观结构将对热发射率产生重大影响,导体和介电体内电子所处的不同状态,正是导体和介电体热辐射性质及规律明显不同的根本原因。埃克尔特根据导体和介电体内部结构的差别,用电磁理论分别建立了导体的热发射率与电阻率的关系,介电体的热发射率与折射率的关系。对于导体,其法向全热发射率 ϵ_N 与电阻率 ρ 的关系为

$$\epsilon_N = 0.576\sqrt{\rho T} - 0.124\rho T \quad (1-61)$$

式中, ρ 的单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。(1-61)式的计算值与实测值之间的偏差小于20%。

对于介电体,热发射率与折射率的关系式,也已得到了实验的验证。Hagen 和 Rubens 建立了金属材料在 400°C 以下的单色热发射率 ϵ_λ 与电阻的关系

$$\epsilon_\lambda = 36.05\sqrt{\frac{R}{\lambda}} \quad (1-62)$$

式中 R 为金属的单位体积电阻, ϵ_λ 为单色发射率, λ 为单色波长。

导体与介电体的热发射率随着发射方向改变的规律也不相同。介电体的热发射率在表面的法线方向一般具有最大值。当发射角 φ (所论

方向与表面法线之间的夹角)接近 90° 时,其热发射率要比按朗伯定律确定的为小。导电体的热发射率在表面法线方向比较小,而且随着发射角 φ 的增大而增大,直到接近 90° 时再减小。

导电体的 ϵ_H/ϵ_N 随 ϵ_N 变化的关系,也与介电体不同。Schmidt 和 Eckert 研究和分别建立了导电体和介电体的 ϵ_H/ϵ_N 随 ϵ_N 变化的关系。(示于图 1.16)

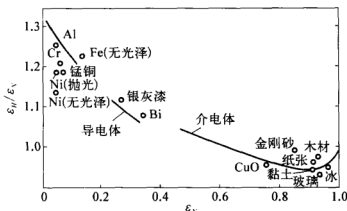


图 1.16 导电体和介电体的 ϵ_H/ϵ_N 随 ϵ_N 变化的规律

图 1.16 所示的曲线是根据电磁理论的计算值,小点表示的是实验测定值。两者是相当吻合的。无机非金属材料的热发射率都比较大,一般都是随着温度升高而减小,当然也有例外。如 BeO 的热发射率随着温度升高而增大,石墨的热发射率在 $1\,000\sim 3\,600^\circ\text{C}$ 范围内变化不大。

1.6.3 热发射率测试方法

热发射率的测试方法很多,对这些方法的分类也没有完全统一。与导热系数的测试方法相类似,热发射率测试方法中也有稳态法和非稳态法,绝对法和比较法。Gaumer 和 Mekellar 等根据不同的测试原理,把所有测试热发射率的方法分成三大类:卡计法、反射率法(反射计法)和辐射计法。

(1) 卡计法。卡计法中按热流状态又可分为稳态卡计法和非稳态卡计法。该法的基本原理是,把待测试样放入一个四周恒温(室温或负温)且内壁涂黑的真空腔内,给试样加热后,或者在稳态条件下测定试样的热平衡温度和输入功率;或者在非稳态条件下测定试样的降温曲线,再根据能量守恒定律写出的热平衡方程式,求出试样的半球向全热发射率 ϵ_H 。卡计法的主要优点是:测试准确度高(稳态卡计法是所有 ϵ_H 测试方法中

准确度最高的方法)、装置简单,操作方便,测试的温度范围宽广(从极低温到 2 000℃以上的高温);主要缺点是:测试周期较长(指稳态卡计法),试样制备及安装较麻烦。

(2) 反射率法。该方法根据所用的不同类型的反射计技术,又可分为热腔反射计、积分球反射计、椭球反射计、抛物面反射计等。该方法的基本原理是把已知强度的能量投射到不透明的待测试样表面,测定由表面反射的能量,根据热力学第一定律和基尔霍夫定律($\epsilon_{\lambda}=1-\rho_{\lambda}$)求出单色热发射率 ρ_{λ} ,进而再求出法向全热发射率 ϵ_N 。该方法的主要优点是,能测定热发射率 ϵ_{λ} (这对于研究选择性辐射表面特别有用),能测定定向热发射率 ϵ_{θ} ,试样较易制备和安装,测试周期短;该方法的主要缺点是:误差来源较多,而且很难对误差进行全面的精确的计算。

(3) 辐射计法。该方法的基本原理是,探测待测试样发射的辐射能以及处于相同温度的黑体所发射的辐射能,由两者的比值求出热发射率。该方法的特点是,测试准确度比较高,更适合于较高温度下热发射率的测试,对系统误差难于进行精确的估算,其主要误差来源为光学系统的辐射力的损失。

表 1-9 热发射率测试方法比较

测 试 方 法		波长范围 (μm)	辐射角度 ($^{\circ}$)	误 差	
				低 ϵ	高 ϵ
卡计法	稳态法	全波长	半球向	0.002	0.015
	非稳态法	全波长	半球向	—	± 0.05
反射率法	热腔反射计	2~26	7~75 (15~75)	0.01	0.03
	抛物面反射计	2~75 (2~26)	17	0.005	0.05
	椭球反射计	2.5~80	5~79 (7.5)	0.01	0.02
	镜反射计	2.5~50	10	0.01	—
便携式 测试方法	辐射计	0.5~22	0~70	0.015	0.05
	快速测试装置 (双腔转动型)	全波长	0~30	—	—



Millard 和 Sreed 对卡计法和反射率法的测试误差和测试的波长范围、角度范围等所进行的比较示于表 1-9, 表中还同时列出了便携式(小型化)测试热发射率的方法。

参考文献

- [1] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [2] 奚同庚, 王梅华. 固体热物理性质导论——理论和测量[M]. 北京: 中国计量出版社, 1987.
- [3] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 2, Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids [M], IFI/Plenum Press, New York-Washington, 1970.
- [4] 王补宣.《无机材料热物性学》一书序言[M]. 上海: 上海科学文献出版社, 1981.
- [5] J. E. Parrott and A. D. Stuckes, Thermal Conductivity of Solids [M], Pion London, 1975.
- [6] 黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [7] W. D. Kingery, "The Thermal Conductivity of Ceramic Dielectrics" In Progress in Ceramic Science [M](Edit. J. E. Burke), Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1962.
- [8] 钱学森. 物理力学讲义[M]. 北京: 科学出版社, 1963.
- [9] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics [M], John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
- [10] W. D. Kingery, Property Measurement at Elevated Temperatures [M], John Wiley, New York, 1950.
- [11] J. R. Drabble and H. J. Goldsmid, Thermal Conduction in Semiconductors [M], Pergamon Press, New York, 1961.
- [12] P. J. Price, Electronic Thermal Conduction in Semiconductors [J], Phys. Rev., 1954, 95, 596.
- [13] A. F. Joffe, Heat Transfer in Semiconductors [J], Can. J. Phys., 1956, 34 (12A), 1342-1355.
- [14] S. L. Korolyuk, On the Theory of Exciton Thermal Conductivity [J], Fiz. Tverdogo Tela, 1962, 4(3), 790-800.
- [15] J. M. Ziman, The Effect of Free Electrons on Lattice Conduction [J], Phil. Mag., 1956, 8, 1(2), 191-198.
- [16] J. M. Ziman, Corrigendum to The Effect of Free Electrons on Lattice Conduc-

- tion [J], *Phil. Mag.*, 1957, 8, 2(14), 292.
- [17] P. C. Kwok, Acoustic Attenuation by Neutral Donor Impurity Atoms in Germanium [J], *Phys. Rev.*, 1966, 149, 666 - 674.
- [18] Spector, H. N., Interaction of Acoustic Waves and Conduction Electrons [J], *Solid State Phys.*, 1966, 19, 291 - 361.
- [19] M. P. Mathur and N. Pearlman, Phonon Scattering by neutral Donors in Germanium [J], *Phys. Rev.*, 1969, 180(3), 833 - 845.
- [20] R. Gardon, A Review of Radiant Heat Transfer in Glass [J], *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, 44(7), 305 - 312.
- [21] E. M. Sparrow and R. D. Cess, *Radiation Heat Transfer* [M], Brooks Cole, Belmont, Calif., 1960.
- [22] E. U. Condon, Radiative Transfer in Hot Glass [J], *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1968, 369 - 385.
- [23] K. L. Wray and T. J. Conolly, *J. Appl. Phys.* [J], 1959, 30, 1702.
- [24] E. H. Ratcliff, *Phys. and Chem. Glasses* [J], 1960, 1, 103.
- [25] D. W. Lee and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* [J], 1960, 43, 594.
- [26] C. Kittel and E. Abraham, Relaxation Processes in Ferromagnetism [J], *Rev. Modern Phys.*, 1953, 25(1), 233 - 238.
- [27] J. Callaway, Scattering of Spin Waves by Magnetic Defects [J], *Phys. Rev.*, 1963, 132(5), 2003 - 2009.
- [28] H. Stern, Thermal Conductivity at the Magnetic Transition [J], *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, 26(1), 153 - 161.
- [29] 奚同庚, 严东生等. 复合材料导热因子的理论分析及其导热性能的实验研究和预测[J]. *工程热物理学报*, 1983, 4(2), 153~158.
- [30] 奚同庚, 谢华清等. 远地航天器烧蚀碳和地面模拟烧蚀碳热物性和显微组织对比研究[J]. *空间科学学报*, 1996, 16, 47~51.
- [31] 蔡岸, 谢华清, 奚同庚. 航天器用十一种热控材料热物理性质及其与显微组织和工艺因素关系研究[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(5), 1173~1178.
- [32] C. Kittel, Interpretation of Thermal Conductivity of Glasses [J], *Phys. Rev.*, 1949, 75(6), 972.
- [33] W. D. Kingery, M. C. Maquarrie, Concepts of Measurement and Factors Affecting Thermal Conductivity of Ceramic Materials [J], *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, 37(2), 67.
- [34] P. G. Klemens, Thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperature [J], *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A208, 83 - 108.
- [35] T. G. Xi, et. al., Thermal Diffusivity of LiTaO₃ Related to Its Phase Transi-



- tion and Crystal Orientation [J], KEXUE TONGBAO, 1982, 27(a), 952 - 955.
- [36] T. G. Xi, and T. S. Yen, et. al., The Heat Conduction Behaviour of Hot-Pressed Si_3N_4 Related to Processing Conditions and Microstructure [J], Trans. J. Br. Ceram. Soc., 1983, 82, 175 - 177.
- [37] 陈开甲. 固体物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1959.
- [38] 奚同庚, 王圣妹等. 高温隔热材料热物性的预测和优化研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(2), 207~210.
- [39] 吴清仁, 奚同庚等. 高温炭砖的导热性能及其影响因素的研究[J]. 新型碳材料, 1999, 14(2), 75~78.
- [40] T. G. Xi and Y. B. Xu, et. al., Thermal Diffusivity and Conductivity of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystal Related to its Crystal Orientation [C], Proceedings of the 22nd International Conference on Thermal Conductivity, Edit. T. W. Tong, Technomic, Pub. Inc. USA, 1994, 954 - 960.
- [41] 奚同庚等. 保温材料的显微结构分析及其对隔热性能影响[C]. 管道保温技术文集, 北京: 能源出版社, 1984.
- [42] 王贞尧, 奚同庚. 岩棉保温材料传热机理的理论分析及实验验证[C]. 管道保温技术文集, 北京: 能源出版社, 1984.
- [43] T. G. Xi and A. Cai, Optimization of Thermophysical Properties For High Temperature Thermal Insulation Materials Related to Microstructure, Processing Conditions and Chemical Components [C], Proceeding of the 8th Asian Thermophysical Properties Conference, Fukuoka, Japan, 2007, 268.
- [44] R. Berman, Thermal Conduction in Solids [M], Oxford University Press, Oxford, 1976.
- [45] Y. S Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 1, Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys [M], IEI/Plenum Press, New York-Washington, 1970.
- [46] 奚同庚, 倪鹤林等. 1200℃以下测定固体和液体的小平板热导仪的研究[J]. 工程热物理学报, 1966, 2(2), 869~872.
- [47] H. Wu, Q. R. Yin, T. G. Xi, Measurement of Thermal Diffusivity of Sheet Materials Using the Photoacoustic Technique [C], Proceeding of the 1st ATPC, Beijing, China, 1986, 253 - 258.
- [48] 奚同庚, 蔡岸. 中国工程材料大典, Vol. 9, No. 11, 第一部分“绝热材料”[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [49] T. G. Xi, et. al., Computerized Laser Thermal Diffusivity Measurement Apparatus [J], J. of Engineering Thermophysics in China, 1980, 1, 293 - 305.

- [50] 奚同庚. 燃气轮机壁面温度快速测定方法研究[C]. 涡轮机高温零件温度场专题文集, 北京: 国防工业出版社, 1984, 235~244.
- [51] 刘震炎, 宋又王, 奚同庚. 一个简单快速非破坏性地测定低导热材料导热系数的热比较仪[J]. 工程热物理学报, 1983, 4(4), 413~416.
- [52] 奚同庚等. 计算机热控的激光热导仪研究[J]. 工程热物理学报, 1980, 1(2), 147~155.
- [53] A. Cai, H. Q. Xie and T. G. Xi, Thermal Diffusivity Measurement of Nano/Micro-Scale Thin Films by Nano-Second Laser Flash Technique from - 50 to 200°C [C], Proceeding of the 8th ATPC, Fukuoka, Japan, 2007, 230.
- [54] 王补宣等. 同时测定热绝缘材料 α 和 λ 的常功率平面热源法[J]. 工程热物理学报, 1980, 1(1), 87~92.
- [55] W. J. Parker, R. J. Jenkins, et. al., Thermal Diffusivity Measurements Using the Flash Technique [J], J. Appl. Phys., 1961, 32, 1679.
- [56] R. E. Taylor, Improvements in Data Reduction for the Flash Diffusivity Method [J], 1973, PB. 225591/7AS.
- [57] 周本濂等. 在烧蚀过程中测定材料的热导率[C]. 中国工程热物理学会第三届会议论文集, 1980.
- [58] 程如光, 李云鹏, 奚同庚. 高温无机涂层[M]. 上海科学技术出版社, 1966.
- [59] 何冠虎等. 用激光脉冲法测定材料热导率[C]. 中国宇航学会第一届空间热物理会议论文集, 1974.
- [60] T. G. Xi, Keynote, Some Progresses on Thermophysical Properties Investigation For the Advanced Materials by Laser Flash Method in SICCAS For 31 Years [C], Proceeding of the 7th ATPC, Hefei, China, 2004, 7.
- [61] C. L. Choy and T. G. Xi, et. al., Specific Heat and Thermal Diffusivity of Strontium Barium Niobate ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) Single Crystals [J], J. Appl. Phys., 1992, 71(1), 170 - 173.
- [62] T. G. Xi, et. al., Thermophysical Properties of New Ceramic Materials in Relation to Phase Transitions [J], High Temperature-High Pressures, 1985, 7, 365 - 369.
- [63] T. G. Xi, Thermal Diffusivity Studies of Ferroelectric Phase Transitions [J], Ferroelectrics, 1981, 38, 869 - 872.
- [64] T. G. Xi, C. L. Choy, Y. Fei, et. al., Thermal Properties of Bismuth Germanate $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [J], J. Mat. Sci. Letters, 1989, 8, 1317 - 1319.
- [65] T. G. Xi, et. al., The Application of Thermal Conductivity and Diffusivity Measurements in the Study of the Microstructure and Phase Transition of Ceramic Materials [C], Proceeding of the 17th international Conference on Ther-



- mal Conductivity, New York, Plenum Press, 1981, 643 - 651.
- [66] 吴清仁, 奚同庚, 谢华清等. PZT(Mn, W) 和 PZT(Mg, W) 系统铁电陶瓷材料相变的热物性研究[J]. 功能材料与器件学报, 1998, 4(1), 57~61.
- [67] T. G. Xi, and Y. B. Xu, et. al., An experimental Research and Prediction of Thermal Conductivities For Oxide Crystals and Ceramics [C], Proceeding of the 4th ATPC, Tokyo, Japan, 1995, 429 - 431.
- [68] 徐一斌, 奚同庚等. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体的比热、导热和导热性能[J]. 无机材料学报, 1994, 8(5), 445~448.
- [69] 奚同庚等. 计算机、激光和红外技术在叶片材料热物性测试中的应用(第六篇)[C]. 涡轮机高温零件温度场专题文集, 北京: 国防工业出版社, 1984, 185~214.
- [70] 谢希德, 方俊鑫. 固体物理学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1961.
- [71] Y. S. Touloukian and E. H. Buyco, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 5, Specific Heat, Nonmetal Solids [M], IFI/Plenum, New York-Washington, 1970.
- [72] W. Eitel. 硅酸盐热化学[M]. 沈嘉祺译. 北京: 中国工业出版社, 1963.
- [73] I. E. Campbell, 高杨等译. 高温技术[M]. 北京: 科学出版社, 1961.
- [74] G. V. Samsony, Handbook of High-Temperature Materials [M], No. 2 Properties Index, Plenum Press, New York, 1964.
- [75] B. R. 李夫舍茨. 金属与合金的物理性能[M]. 王润等译. 北京: 冶金出版社, 1959.
- [76] E. O. Schmit and W. Leidenfrost, Adiabatic Calorimeter For Measurement of Specific Heat of Powder and Granular Materials at 0 - 500°C [J], ASME and SYMP, N. J. Press, 1962.
- [77] R. C. Strittmater, et. al., Measurements of Specific Heat by a Pulse Method [J], Proc. Iowa. Acad. Sci., 1957, 64, 466 - 470.
- [78] 奚同庚, 倪鹤林等. 1400°C 以下比热的冰卡计精密测定仪[J]. 工程热物理学报, 1982, 3(4), 410~412.
- [79] 谭至诚等. 80~400 K 精密自动绝热量热计的建立及烧蚀耐热材料真比热的测定[C]. 第二届空间热物理会议论文集. 1979, 173~176.
- [80] 奚同庚, 周新宇等. 1800°C 以下空间材料热导率、导热系数和比热的测试与研究[C]. 第一届空间热物理会议论文集, 北京, 1974.
- [81] 奚同庚, 倪鹤林, 周新宇等. -70°C~1 000°C 铜卡计比热仪[C]. 第二届高温测试基地会议论文集, 北京, 1964.
- [82] 奚同庚, 倪鹤林. -100°C~129°C 十四种热控材料和涂层比热的测试与理论计算[C]. 第二届空间热物理会议论文集, 北京, 1979.

- [83] Y. B. Xu, T. G. Xi, Y. Fei, Specific Heat of Crystals and Relationships to Composition and Phase Transition [C], Proceeding of the 4th ATPC, Tokyo, Japan, 1995, 453 - 456.
- [84] 谢华清, 奚同庚等. 空间和地面生长 LiIO_3 晶体比热的对比研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(6), 783~786.
- [85] C. W. Lu, H. Zhong, T. G. Xi, et. al., TG - DTA - MS and DSC Studies on the Thermal-treatment Process of the 20% $\text{AlO}_{3/2}$ - SiO_2 - epoxy $\text{SiO}_{3/2}$ Organic-Inorganic Hybrid System [J], Thermochimica Acta, 1999, 334, 149 - 155.
- [86] 徐一斌, 奚同庚等. 八种新功能晶体的比热及其与相变、掺杂物关系的实验研究[J]. 无机材料学报, 1994, 9(1), 15~21.
- [87] E. S. R. Gopal, Specific Heat at Low Temperature [M], Plenum Press, New York, 1966.
- [88] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics [M], John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- [89] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 13, Thermal Expansion, Nonmetallic Solids [M], IFI/Plenum Press, New York-Washington, 1977.
- [90] A. A. Fahmy, A. N. Ragai, Thermal Expansion Behavior of Two-Phase Solids [J], J. Appl. Phys., 1970, 41, 5108 - 5111.
- [91] 陆昌伟, 奚同庚等. 氧化碲单晶热膨胀行为的实验研究[J]. 应用科学学报, 1994, 12(2), 95~100.
- [92] 葛绍岩. 金属及其它物质的热辐射性质[M]. 北京: 科学出版社, 1958.
- [93] 葛新石, 姚国兴等. 1600℃以下涂层及金属材料半球向全热发射率测定装置[C]. 全国第三届高温测试基地年会论文集, 北京, 1965.
- [94] Y. S. Touloukian, D. P. Dewitt, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 8, Thermal Radiative Properties, Nonmetal Solids [M], IFI/Plenum Press, New York-Washington, 1972.
- [95] J. P. Millard, E. R. Steed, A Comparison of Infrared-Emittance Measurements and Measurement Techniques [J], Appl. Optics, 1969, 8(7), 1485.
- [96] 葛新石, 龚堡, 愈善庆. 太阳能利用中的光谱选择性涂层[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [97] T. G. Xi, et. al., Portable Inspection Device For Rapid Measurement of the Emittance [C], Proceeding of the 1st ATPC, Beijing, China, 1986, 100 - 105.
- [98] C. F. Butler and R. J. Jenkins, Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids [M], NASA, Sp - 31, 1963.

第●章

低维材料内的热输运过程

2.1 概 述

在第一章中我们介绍了三维体材料的热物理性质。大家知道,热量作为能量的一种形式,其传输必然涉及相应的载体,即“载流子”。载流子的碰撞可能引起能量和动量的转换,能量转换过程需要两种不同载流子之间能量发生交换。例如,焦耳热是由于能量从电子弛豫到声子;热辐射是由于声子或电子的能量转换成光子。原理上,能量在电子、声子和光子之间的转换可以用 Boltzmann 方程中的碰撞项来估计。传统上,根据弛豫时间近似的连续方程和能量守恒方程结合在一起描述能量转换过程。例如,涉及焦耳热的热传导方程,研究者把傅立叶定律和热力学第一定律结合起来,推导出求解温度分布的热传导方程,在没有考虑电子如何把能量传递给点阵系统的情况下,把焦耳热引入能量守恒方程。对于大多数宏观过程,或在那些电子和声子处于平衡状态且产生热量的区域远大于载流子平均自由程的情况下,这种方法是足够的。如果上述条件不成立,这种方法就不适用。

本章将从 Boltzmann 方程碰撞项积分出发,考察碰撞过程引起能量转换。在散射过程中,如果每个粒子只有运动方向发生改变,而能量没有发生变化,称为弹性碰撞;反之称为非弹性碰撞。在 Boltzmann 方程中,两个颗粒碰撞散射积分表达式已给出,其他散射过程虽有不同,但也可简单表达。实际上,弛豫时间近似只适用于弹性碰撞。许多能量交换过程,如电子和声子之间的能量转换,或光子和电子之间的能量转换,在本质上是非弹性碰撞。原则上,积分-微分 Boltzmann 方程可以和分布函数同时求解,但由于在数学上非常复杂,使得这种方法实际工作中很少用到。Chen 等人^[1]利用修改的弛豫时间近似来处理这种非弹性碰撞,这种处理基于对散射基体的估计和对 Boltzmann 积分项的估算。

2.2 热载流子与能级

2.2.1 热载流子

热的理论总是与物质的内能密切相关的。在热力学中,内能是属于与物质的物理和化学状态,即物质内分子和原子的取向以及它们的运动有关的能量。热的动力学理论告诉我们,热量是一种联系分子、原子、电子等以及它们的组成部分的移动、转动和振动的能量。因此,物质的热传递本质或机理就必然与组成物质的微观粒子的运动密切相关。

不同的物质以及物质所处的不同状态(固态、液态和气态),由于结构上的差别,热传递的机制当然也不相同,相应的传热能力也大不一样。不过,有一点是共同的:即所有物质的传热,不管它处于什么状态,都是由于物质内部微观粒子相互碰撞和传递的结果。

我们通过气体内的热传导过程来说明能量传递的微观过程。如图 2.1 所示,在一个密闭体系内,左端温度 T_H 高于右端温度 T_L ,即 $T_H > T_L$ 。这时,靠近左壁面的气体分子和壁面发生碰撞,因为壁面温度高于气体分子,因此气体分子在碰撞过程中获得能量,温度升高。根据分子运动论原理,气体分子以更大的平均速度做随机运动。这

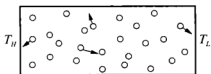


图 2.1 气体内热传递过程

些气体分子有可能与其周围“较冷”(随机运动动能较小)的气体分子发生碰撞,参与碰撞的“较冷”分子通过碰撞,获得能量,温度升高,这个过程一直进行下去。从统计角度看,右边的气体分子通过碰撞,从左边的气体分子获得能量。靠近右壁的气体分子由于随机运动,将和右壁面发生碰撞,在这一碰撞过程中,由于气体分子温度较高,其部分动能将被壁面吸收。整个过程的总体效果是,通过气体分子这一载体,实现了能量从较高温度壁面向较低温度壁面的传输,可见气体分子是气体内能量输运的载流子(carrier)。液体内能量传输过程和上述过程类似,液体分子是液体内能量输运的载流子。

固体是由很多原子组成的复杂体系,为简便起见,把固体中的原子分成离子实和价电子两部分^[2]。离子实由原子核和内层结合能高的芯电子组成。形成固体时,离子实的变化可以忽略。价电子是原子外层结合能低的电子,在固体中,其状况可能和在孤立的原子中十分不同。下面将讨



论金属和介电晶体材料中的热载流子。

由于金属中的电子(electron)不受束缚,和气体内导热类似,电子间的相互作用或碰撞是金属内导热的主要机制,即电子导热机制,虽然金属是晶体,但和介电晶体材料不同,晶格或点阵的振动即下文讨论的声子(phonon)导热机制贡献较小。因此,对于金属材料来说,电子是最主要的热载流子。

晶体最主要的特点是具有周期性重复的规则结构,可以看成一组原子以某种方式在空间周期性重复平移的结果,因此,晶体结构包括两方面:一是重复排列的具体单元,称为基元;二是重复排列的形式。为研究方便,一般把重复排列的形式抽象成空间点阵,称晶体格子,简称晶格。关于晶格详细的内容,已有不少著述,如陶瑞宝编著的《物理学中的群论》^[3]、钱毅泰编著的《结晶化学导论》^[4]、吴自勤翻译的《现代晶体学》^[5]等,下面将讨论和能量传递密切相关的晶格振动。

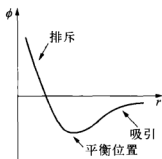


图 2.2 原子间作用势和
原子间距关系图

原子间相互作用的力与其间的化学键合形式密切相关。图 2.2 是典型化学键的势能和距离之间的关系图。当两个原子距离很远时,原子间的作用力体现为相互吸引;当两个原子靠近时,不同原子的原子核和电子轨道发生重叠,原子间的作用力表现为斥力。在平衡位置 r_0 处,引力和斥力处于平衡状态,从热力学的角度来说,这一状态是最稳定的状态,这时的键能也就是所谓的势阱深度。

因为原子总是处于热运动过程中,原子间的距离不可能维持在平衡距离,而总是在平衡位置附近发生。当原子间距偏离平衡位置时,原子间作用力会使其趋向于回到平衡位置。如果以 ϕ 表示随原子间距 r 变化的势能,那么使原子间距恢复平衡的力 F 可表示为

$$F = -\frac{d\phi}{dr} \quad (2-1).$$

固体内的原子通过化学键结合在一起,形成整体。化学键不是固定的,而是像弹簧一样,从这个意义来讲,晶体又可看作是由被弹簧连接在一起的原子的规则排列。这个规则排列中的任何一个原子的振动,都会在整个体系中产生晶格(点阵)波(简称格波),从而使整个系统产生振动。

形象地说,一个或一组原子的运动可以通过这个弹簧-质心(spring-mass)网络,以波的形式传播^[6],许多固体内的能量就是通过这种形式传播的。因此理解这些振动的本质以及它们对能量在固体内传播的贡献是非常重要的。

当固体的某一部位温度较高时,该部位附近的原子振动的振幅就较大,由于格波的传播和相互作用,温度较低部位的原子就会“感觉”高温部位的原子振动,也就是能量发生了传递。量子力学表明,格波的能量是分离的,而量子化格波的最小能量称为声子(phonon)。声子正是晶体内能量传输的载流子。

热辐射本质上是电磁波的传播,即高温物体由于内部电荷运动产生的电磁波发射到低温物体的过程。在电磁波的传播过程中,能量也是分离的,电磁波最小的能量称为光子(photon),光子是物理学中大家非常熟悉的名词。实际上,声子和光子一样都是量子化的能量,只不过声子对应晶格振动波,而光子对应电磁波。很明显,光子是热辐射的能量载流子。

2.2.2 能级

热量传输是由于能量载流子的运动造成的。为了定量描述能量的传输,需要确定载流子的能量。在晶体材料中,电子和声子的能量是波矢的函数。根据量子力学原理,载流子的能量状态是分离的。比如,对于可用简谐振子近似的原子对或分子,其声子能量为

$$E_n = h\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-2)$$

式中 h 为普朗克常数, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, ω 是本征振动频率。而振动的振幅必须满足使得分子的总能量和上式中的分离能级吻合。

自由电子的能量 E 可用电子动量 p 和质量 m_e 表示为

$$E = \frac{p^2}{2m_e} \quad (2-3)$$

根据量子力学理论,电子同时是物质波,在低维材料内,尺度效应将改变波的特征,比如形成筑波,从而改变能量的传输方式,这时电子的能量表示为



$$E = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left(\frac{n}{D} \right)^2 \quad (2-4)$$

其中 D 为能阱的宽度。可见,对于宏观尺度的物体,即 D 很大时,电子能量远小于热运动能量;但当 D 达到纳米尺度时,电子能量就变得相当可观。

光子的能量和波矢呈正比,即

$$E = \frac{\hbar c}{\lambda} = \frac{\hbar c}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-5)$$

式(2-5)中 $\hbar = h/2\pi$, $2\pi/\lambda$ 为波矢的大小。

2.3 输运理论概述

2.3.1 玻尔兹曼方程的简单推导

玻尔兹曼(Boltzmann)输运方程最初是在分析非平衡理想气体分布状态时建立的,是一个分布函数的微积分方程。经过不断发展,现在 Boltzmann 方程已成为分析微尺度能量传输的最具有普遍适用性、最基本和最强有力的方法。下面从颗粒迁移的微观机制来对 Boltzmann 方程进行简单的推导。

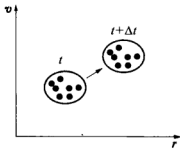


图 2.3 颗粒系统迁移示意图

如图 2.3 示,在时间间隔 $t \rightarrow t + \Delta t$ 内,系统内第 i 类粒子(如图椭圆状微体积元内粒子)从位置 \mathbf{r} 迁移到 $\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t$ 处,而速度从 \mathbf{v} 变到了 $\mathbf{v} + \mathbf{a}\Delta t$, \mathbf{a} 是加速度,根据牛顿运动定律 $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$ 。我们不考虑粒子间的碰撞,即不考虑分子间作用力,粒子体积力是唯一的作力。假设这类粒子的分布函数(distribution function)是 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, 这个分布函数就是我们想求解的。只要不发生碰撞,则这个分布函数就不改变,即

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{a}\Delta t, t + \Delta t) \\ &= f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{F}\Delta t/m, t + \Delta t) \end{aligned} \quad (2-6)$$

m 为粒子的质量。上式表明,如果对于稀薄粒子系统,碰撞不发生,那么处于 (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 状态下的所有粒子,经过时间间隔 Δt 后,均会达到 $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{F}\Delta t/m)$ 状态。

$\mathbf{v} + \Delta\mathbf{v}$ 状态。

但是,对于实际系统,粒子间碰撞总是存在的,某些粒子会发生偏离而到达其他状态。其中有两种情况,第一种情况是由于碰撞而产生的粒子离开微体积元的情况;另一种情况是由于碰撞而引起的外部粒子进入该系统的情况。这时, Δt 后的微体积元内粒子的分布函数可表示为

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{F}\Delta t/m, t + \Delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \sum_{j=1} (\Gamma_{ij}^+ - \Gamma_{ij}^-) \quad (2-7)$$

其中 Γ_{ij}^+ 和 Γ_{ij}^- 称为碰撞积分, Γ_{ij}^+ 表示处于第 j 种状态的粒子, 由于碰撞而变成状态 $(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, \mathbf{v} + \Delta\mathbf{v})$ 的概率, Γ_{ij}^- 表示由于碰撞而变成其他状态的第 i 种粒子的概率。上式左边项根据 Taylor 展开, 可得

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{F}\Delta t/m, t + \Delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left[\mathbf{v} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} f) \Delta t + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot (\nabla_{\mathbf{v}} f) \Delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t \right] + \dots \quad (2-8)$$

式中: $\nabla_{\mathbf{r}}$ 和 $\nabla_{\mathbf{v}}$ 分别表示对位置分量和速度分量的微分, 具体表达式如下

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad (2-9)$$

$$\nabla_{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial v_x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial v_y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial v_z} \mathbf{k} \quad (2-10)$$

把式(2-8)代入式(2-7), 得到

$$\mathbf{v} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} f) + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot (\nabla_{\mathbf{v}} f) + \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} \sum_{j=1} (\Gamma_{ij}^+ - \Gamma_{ij}^-) \quad (2-11)$$

根据前面分析, 上式右边加和项代表碰撞引起粒子散射而发生的分布函数变化, 可以按下式定义碰撞微分项, 即

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \equiv \frac{1}{\Delta t} \sum_{j=1} (\Gamma_{ij}^+ - \Gamma_{ij}^-) \quad (2-12)$$

把式(2-12)代入式(2-11), 再利用动量关系式 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, 则

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} f) + \mathbf{F} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}} f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (2-13)$$



其中 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 为随时间 t 、位置矢量 \mathbf{r} 及动量 \mathbf{p} 变化的粒子分布函数, \mathbf{F} 为作用在粒子上的力。式中符号 ∇_p 表示对动量分量的微分, 具体表达式如下

$$\nabla_p = \frac{\partial}{\partial p_x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial p_y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial p_z} \mathbf{k} \quad (2-14)$$

式(2-13)即为玻尔兹曼方程, 其左边项称作漂移项, 右边项称作散射项。虽然, Boltzmann 方程是从稀薄气体假设出发推导得到的, 但该方程适用于服从某种统计分布的所有系综粒子, 如气体分子、电子、离子、声子和光子等, 成为解决微观能量输运问题强有力的工具。

2.3.2 弛豫理论

式(2-13)给出的 Boltzmann 方程一般形式的物理意义明确, 而且非常简洁。但是, 对于具体输运问题, 求解 Boltzmann 方程却非常困难。因为 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ 为碰撞与散射引起的分布函数的改变率, 其严格表达式非常复杂, 是一个根据不同状态变化的概率积分。这样, Boltzmann 方程就成为既含微分项(左边项), 又含有积分项的复杂的方程式, 因此需要对该方程进行适当的简化, 以满足解决实际微观能量输运问题的需要。下面介绍目前应用最广泛的碰撞弛豫理论。

Boltzmann 方程的散射项可以写作

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \sum_j J(f_i f_j) \quad (2-15)$$

这里用符号 $J(f_i f_j)$ 表示玻尔兹曼方程右边很长的积分项, 这时引入扰动参数, 即碰撞时间间隔 τ 。当碰撞十分剧烈时, τ 很小; 当碰撞次数很少时, τ 很大。当碰撞次数趋于零时, 上式右边项消失, 最终建立平衡; 反过来, 当碰撞次数很大时, 所有不平衡项的 f 很快“松弛”到一个平衡值 f^0 。

上述讨论表明, 我们可以在 Boltzmann 方程中引入一个时间尺度, 对应于碰撞频率, 取这一时间为 t' , $t' = \epsilon t$, 则

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t'}\right)_{coll} = \frac{1}{\epsilon} \sum_j J(f_i f_j) \quad (2-16)$$

可见, 分布函数取决于 ϵ 的变化, 当 ϵ 很小的情况下

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t', \epsilon) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t', 0) + \left. \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} \epsilon + \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0} \frac{\epsilon^2}{2!} + \dots \quad (2-17)$$

或写作

$$f = f^0 + \epsilon f^1 + \frac{\epsilon^2}{2!} f^2 + \dots \quad (2-18)$$

f^0 表示平衡状态下的分布函数。

式(2-18)可以重新整理为

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \right]_{\epsilon=0} = \frac{f - f^0}{\epsilon} \quad (2-19)$$

上式虽然是在 ϵ 很小的条件下, 即偏离平衡很小的情况下推导得到的, 但对于大多数情况, 可以得到合理的结果。 ϵ 是个随碰撞间隙 τ 增加的量, 可以假设散射项具有如下形式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = - \frac{f - f^0}{\tau} \quad (2-20)$$

上式和式(2-19)不同之处在于右边项符号是负的, 式(2-20)表明, 在任何瞬间, 分布函数总的变化速率和偏离平衡量成正比, τ 就是变化的时间常数。

因此, 方程(2-13)可重新整理为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} f) + \mathbf{F} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}} f) = - \frac{f - f^0}{\tau} \quad (2-21)$$

方程(2-21)是 Boltzmann 方程的近似表达式, 右边复杂的积分项得到了简化, 而且这种简化形式合理描述了碰撞的影响。

2.3.3 统计分布

在弛豫理论中, 需要知道平衡状态下粒子的分布函数 f^0 。对于能量传输载流子, 分布函数和粒子所处的能级密切相关, 并不是所有能量载流子的可能能级均会被载流子占据。经典热力学表明, 非孤立系统处于平衡时能量最小, 也最稳定。绝对零度条件下, 在系统所有允许能级中, 热载流子将占据最低能级。在较高温度下, 某些载流子将占据较高能级, 载流子最有可能的能量分布由统计原理决定。经典统计理论定义的概率密

度 $f(E)$ 是根据在能量 E 周围每个能量间隔内找到的载流子数来定义的。对于处于温度 T 的平衡系统内的粒子, 分布函数为

$$f(E) = A \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) \quad (2-22)$$

式中 $k_b = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 是 Boltzmann 常数, T 是热力学温度, A 是归一化因子, 上式就是著名的 Boltzmann 分布。

对于一个单原子理想气体系统, 每个原子的能量相当于平动能, 即

$$E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (2-23)$$

m 是原子质量, v_x 、 v_y 和 v_z 是原子随机运动的速度分量。由于在速度从 0 到无穷大范围内总能找到该粒子, 因此

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} A \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_b T}\right] dv_z = 1 \quad (2-24)$$

对上式求解可得到

$$A = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2-25)$$

因此单原子气体的概率密度可表示为

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_b T}\right] \quad (2-26)$$

上式也称作 Maxwell 分布。利用这一分布函数, 可以计算单原子分子的平均能量, 即内能。

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} E \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{E}{k_b T}\right] dv_z \quad (2-27)$$

式(2-27)中内能 E 表示为

$$E = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (2-28)$$

经过坐标变换计算, 得到

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_b T \quad (2-29)$$

上式和根据自由度推导得到的表达式相同。

对于电子和声子,其能级是不连续的,因此它们的平衡分布函数和式(2-22)不同。假设在一个给定系统内,电子的填充量子态是确定的,根据泡利不相容原理,每个量子态最多只能容纳一个电子,如果系统处于温度为 T 的平衡态,我们希望确定能量为 E 的量子态被一个电子占有的概率,所以把这一特定的体系选取为考察的系统,而把其他的初始系统的量子态归为保留体系。由于电子可能在这个量子态或其他量子态之间随机脉动,在新系统和保留体系间可能存在能量和粒子交换,而所描述的新系统是规范系综,这一规范系综的分布函数可以表示为

$$F(T, V, \mu) = \sum_{N_i=0}^1 r^{N_i} Z_i = 1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{k_b T}\right) \quad (2-30)$$

式中, $N_i = 0$ 表示未被填充的量子态,这时系统的能量为零; $N_i = 1$ 则表示已被电子填充的量子态,这时系统能量为 E ,而这个量子态被填充和未被填充的概率分别为

$$P(E_i = E, N_i = 1) = P_1 = \frac{\exp\left(\frac{\mu - E}{k_b T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{k_b T}\right)} \quad (2-31)$$

和

$$P(E_i = 0, N_i = 0) = P_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{k_b T}\right)} \quad (2-32)$$

这个量子态填充的归一化平均粒子数为

$$\langle n \rangle \equiv f(E) = 0 \times P_0 + 1 \times P_1 \quad (2-33)$$

即

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{k_b T}\right)} \quad (2-34)$$

而该量子态的平均能量为

$$\langle E \rangle = 0 \times P_0 + E \times P_1 = \frac{E}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{k_b T}\right)} = E f(E) \quad (2-35)$$



$\langle n \rangle$ 即 f , 称为 Fermi-Dirac 分布函数。电子等符合 Fermi-Dirac 分布的粒子称为费米子。

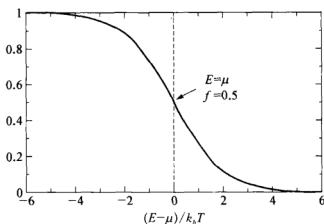


图 2.4 f 与 $(E - \mu)/k_b T$ 关系图

图 2.4 所示为电子分布和能量的关系情况。当能量比化学势小几倍 $k_b T$ 时, f 接近于 1, 表明化学势以下大部分能态被填充; 当能量比化学势大几倍 $k_b T$ 时, f 接近于 0, 表明化学势以上大部分能态未被填充。由于电子运动意味着必须存在未被填充的能态, 而且只有那些接近化学势的电子才对输运电荷有贡献。在绝对零度时, 化学势等于费米能级, 在某些领域, 特别是电气工程, 化学势和费米能级可以互换。

下面考察声子和光子填充系统可能的量子态概率。与电子不同, 系统中的声子或光子数是不守恒的。因此, N 不是系统的热力学变量, 相应地, 化学势也不是。我们知道, 对于一个系统可能的量子态, 存在任意多个频率为 ω 的声子或光子。因此, 这个状态的能量为

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-36)$$

根据和电子相同的处理方法, 我们把这个量子态看作新系统, 而其他的量子态看作保留体系。因为化学势和粒子数都不是热力学变量, 因此新系统可以用规范系综描述, 其分布函数可表示为

$$F(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega}{k_b T} \right] = \frac{\exp \left(-\frac{h\omega}{2k_b T} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{h\omega}{k_b T} \right)} \quad (2-37)$$

这个量子态存在 n 个粒子的概率为

$$P(\omega, n) = \frac{\exp\left[-\frac{\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega}{k_b T}\right]}{F(\omega)} = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_b T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_b T}\right)\right] \quad (2-38)$$

因此,这个量子态的平均粒子数,也就是填充率可表示为

$$\langle n \rangle \equiv f(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} n P(\omega, n) = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_b T}\right) - 1} \quad (2-39)$$

式(2-39)称为 Bose-Einstein 分布函数,符合这一分布的称为波色子(Boson)。Boltzmann 分布是经典的,而 Fermi 分布和 Bose-Einstein 分布是量子的。

2.3.4 热输运方程

方程(2-21)是利用弛豫时间近似的 Boltzmann 方程,本节将从该方程出发,讨论宏观尺度条件下适用的传热方程。为讨论问题的方便,我们首先考察没有外加量场的一维稳态热输运的情况,这时方程(2-21)简化为

$$v_x \frac{df}{dx} = -\frac{f - f^0}{\tau} \quad (2-40)$$

即

$$\tau v_x \frac{df}{dx} = -(f - f^0) \quad (2-41)$$

在上式的两边同乘以 $v_x \hbar \omega D(\omega)$,并在所有频率范围进行积分,得到

$$\int_0^{\omega_D} \tau v_x^2 \frac{df}{dx} \hbar \omega D(\omega) d\omega = - \left[\int_0^{\omega_D} v_x f \hbar \omega D(\omega) d\omega - \int_0^{\omega_D} v_x f^0 \hbar \omega D(\omega) d\omega \right] \quad (2-42)$$

在宏观尺度条件下,每一处的分布函数都能达到该温度下的平衡分布,即

$$\frac{df}{dx} = \frac{df^0}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (2-43)$$



由于载流子迁移产生的热流大小为

$$q_x = \int_0^{\omega_D} v_x \hbar \omega f D(\omega) d\omega \quad (2-44)$$

同时,在平衡条件下,声子在各个方向上的净迁移量为零。数学上, v_x 是个奇函数, f^0 是个偶函数,因此所有方向的积分为零^[7]。进一步把式(2-43)和式(2-44)代入式(2-42)可得到

$$q_x = -\frac{dT}{dx} \int_0^{\omega_D} \tau v_x^2 \frac{df^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (2-45)$$

内能 u 是体系内所有载流子能量的总和,即

$$u = \int_0^{\omega_D} \hbar \omega f^0 D(\omega) d\omega \quad (2-46)$$

因此比热容 c 表示为

$$c = \frac{du}{dT} = \int \hbar \omega \frac{df^0}{dT} D(\omega) d\omega \quad (2-47)$$

导热系数 k_x 可表示为

$$k_x = \int_0^{\omega_D} \tau v_x^2 \frac{df^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (2-48)$$

进一步把式(2-45)改写成用导热系数表示的关系式

$$q_x = -k_x \frac{dT}{dx} \quad (2-49)$$

上面的推导很方便推广到三维的情况,即

$$\mathbf{q} = -k \nabla(T) \quad (2-50)$$

式(2-50)就是非常著名的 Fourier 定律。

如果传热过程的时间尺度比弛豫时间尺度小时,虽然在空间尺度上分布函数可以达到平衡,也就是说满足式(2-43),但这时必须考虑 $\partial f / \partial t$ 项,同样在不外加量场的一维稳态热输运的情况下, Boltzmann 方程简化为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{df}{dx} = -\frac{(f - f^0)}{\tau} \quad (2-51)$$

采用前述 Fourier 方程的类似的推导,很容易得到

$$q_x + \tau \frac{dq_x}{dt} = -k_x \frac{dT}{dx} \quad (2-52)$$

推广到三维的情况,有

$$\mathbf{q} + \tau \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -k \nabla T \quad (2-53)$$

式(2-53)就是适用于超短时间内的热传导方程,即 Cattaneo 方程。很清楚,Cattaneo 方程和 Fourier 方程的差别在于 $\partial f / \partial t$ 项。Fourier 方程适用的条件是热输运发生的时间远大于弛豫时间 τ ,而 Cattaneo 方程适用的条件是热输运发生的时间小于 τ 。如果所研究对象的热传导时间接近于 τ ,单纯采纳 Fourier 方程或 Cattaneo 方程都可能使研究结果偏离实际情况。

在推导 Fourier 方程或 Cattaneo 方程时,都是对所有的频率进行积分,实际过程中,高频部分的载流子在热传导发生时间内,能够达到平衡状态。基于这一点,引入临界频率 ω_c ^[8],假定当 $\omega > \omega_c$ 时, $\partial f / \partial t = 0$ 。把式(2-44)改写成

$$q_x = \int_0^{\omega_c} v_x \hbar \omega f D(\omega) d\omega + \int_{\omega_c}^{\omega_D} v_x \hbar \omega f D(\omega) d\omega = q_{x,C} + q_{x,F} \quad (2-54)$$

式中 $q_{x,C}$ 和 $q_{x,F}$ 分别代表与 Fourier 过程和 Cattaneo 过程相对应的热流。在式(2-51)两边同乘以 $v_x \hbar \omega D(\omega)$,并在 $(0, \omega_c]$ 和 $(\omega_c, \omega_D]$ 范围内进行积分求和,即

$$\begin{aligned} & \int_0^{\omega_c} v_x \frac{\partial f}{\partial t} \hbar \omega D(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_c} v_x^2 \frac{\partial f}{\partial x} \hbar \omega D(\omega) d\omega + \int_{\omega_c}^{\omega_D} v_x^2 \frac{\partial f}{\partial x} \hbar \omega D(\omega) d\omega \\ &= \int_0^{\omega_c} v_x \left(\frac{f^0 - f}{\tau} \right) \hbar \omega D(\omega) d\omega + \int_{\omega_c}^{\omega_D} v_x \left(\frac{f^0 - f}{\tau} \right) \hbar \omega D(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (2-55)$$

上式使用了 $\int_{\omega_c}^{\omega_D} v_x (\partial f / \partial t) \hbar \omega D(\omega) d\omega = 0$ 的关系。把式(2-48)改写为



$$k_x = \int_0^{\omega_c} \tau v_x^2 \frac{df^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega + \int_{\omega_c}^{\omega_D} \tau v_x^2 \frac{df^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega = k_{x,C} + k_{x,F} \quad (2-56)$$

式中 $k_{x,C}$ 和 $k_{x,F}$ 分别代表与 Fourier 过程和 Cattaneo 过程相对应的导热系数。引入分配系数 $p_F = k_{x,F}/k_x$ 表示 Fourier 过程传输热量的份额。结合式(2-56)、(2-54)和式(2-49)可以得到

$$q_{x,F} = -k_{x,F} \frac{dT}{dx} = -p_F k_x \frac{dT}{dx} \quad (2-57a)$$

$$q_{x,C} + \tau \frac{dq_{x,C}}{dt} = -k_{x,C} \frac{dT}{dx} = -(1-p_F) k_x \frac{dT}{dx} \quad (2-57b)$$

推广到三维的情况,包括了 Fourier 过程和 Cattaneo 过程的总的热传导方程为

$$q_F = -k_F \nabla T = -p_F k \nabla T \quad (2-58a)$$

$$q_C + \tau \frac{dq_C}{dt} = -k_C \nabla T = -(1-p_F) k \nabla T \quad (2-58b)$$

$$q = q_F + q_C \quad (2-58c)$$

方程(2-58)是直接 Boltzmann 方程推导得到的,式中 $0 \leq p_F \leq 1$ 。当 $p_F = 1$ 时,方程就是 Fourier 方程;当 $p_F = 0$ 时,方程就是 Cattaneo 方程。

体系能量守恒的表达式为

$$-\nabla q + \dot{q}_e = \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2-59)$$

式中 \dot{q}_e 是单位体积内产生的热量, u 是单位体系的内能($u = cT$)。式(2-59)两边对时间取微分,并把式(2-58)代入,得到

$$\frac{\tau}{\alpha} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = p_F \tau \frac{\partial(\Delta T)}{\partial t} + \Delta T + \frac{1}{k} \left(\dot{q}_e + \tau \frac{\partial \dot{q}_e}{\partial t} \right) \quad (2-60)$$

式中 $a(a = k/c)$ 为热扩散率; p_F 为和材料、扩散时间尺度有关的无量纲

量。方程(2-60)是描述热传导过程的普适性方程。当 $p_F=1$ 时,方程(2-60)转化为我们熟悉的热扩散方程;当 $p_F=0$ 时,方程(2-60)转化为双曲方程。二者分别描述极端时间尺度下的热传导过程。

2.4 尺度和边界效应

2.3 节推导了普适性的热输运方程,在推导中隐含了一个假设,即在局部空间存在热力学平衡,可以定义该处的温度,这时所研究对象的尺度远大于热载流子的平均自由程。当载流子的平均自由程和材料尺度相当时,热的传输将是非线性(nonlinear)和弹道式的(ballistic)。一个非常直观的判断是材料边界是个高效率的散射区,载流子在边界上全部发生散射,使得平均自由程和材料的尺度相当,从介电材料导热系数表达式 $k = C\bar{v}\Lambda/3$ 可以看出,这时材料的导热系数与体材料时不同。

Boltzmann 方程表明,载流子在做无规则的随机运动。Fourier 方程是这种随机运动在大尺度(相对于平均自由程)和长时间(相对于弛豫时间)的近似。也就是说,虽然在细节上载流子的轨迹是快速和无规则的运动,即在某个方向运行一段距离,被散射后向另一个方向运动,但在宏观尺度上,热的输运服从 Fourier 方程。要使上述近似有效,材料尺度必须相当于足够多的平均自由程,时间必须和足够多的弛豫时间相当。

实际上,如果材料的尺度不比载流子的几倍平均自由程小,上述近似基本有效,但是当尺度小于平均自由程时,载流子将没有经过散射而直接到达边界。当边界是黑体时,材料内发生的导热就如同辐射,热流强度可由下式表示

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \quad (2-61)$$

这种情况就是经典的 Casimir 效应。

根据量子力学,载流子如电子和声子同时又是物质波。在有限的尺度内,波的传播发生与大尺度不一致的变化,从而影响能量的传播。比如形成筑波或产生体材料中没有的波的形式。

电子在量子阱中的能量可表示成式(2-5)。对于自由电子, $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 在 $D = 1 \mu\text{m}$ 条件下, $E_n = 5.9 \times 10^{-25} n^2 \text{ J}$, 可见能级是分离的。在室温下,热脉动能量为 $k_b T = 41.6 \times 10^{-22} \text{ J}$, 因此热脉动能量远

大于能级分离,以致无法观测到能级分离。另外,在室温下,电子的平均自由程小于 $1\text{ }\mu\text{m}$;电子散射破坏了筑波形成的条件。随着材料尺度的减小,比如达到 10 nm ,电子散射可以忽略不计,相对于热脉动能量,电子能量的量子化已经相当明显。电子能量量子化也将进一步影响纳米结构和纳米材料的电学、光学和热学性质。

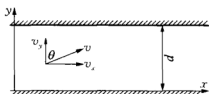
2.5 二维材料内的热输运过程

在低维材料中,薄膜材料无疑是最具价值和应用最广的一类材料,根据薄膜材料的结构特点,当热量在薄膜材料内部传输时,将会出现载流子的平均自由程和薄膜的厚度相当、或远小于薄膜厚度的情况,因而载流子将在边界处发生散射。所以能量传输在垂直于膜平面的方向表现出尺度效应,因此是典型的二维材料。

对于各向同性的三维材料来说,热量沿各个方向的传输表现出相同的性质。然而对二维薄膜材料,情况有所不同。当在垂直于膜平面方向上存在温度差时,热量沿垂直于膜平面方向传输;当在平行于膜平面方向上存在温度差时,热量沿平行于膜平面方向传输;并且二者之间的传输行为有很大的不同。由于第三章将对各类薄膜材料内的能量传输进行详尽的讨论,因此本节仅就垂直和平行于薄膜平面方向的能量传输进行总体上的描述。

2.5.1 平行于边界方向

当电子或声子的平均自由程和薄膜材料的厚度相当或更大时,载流子将更多地和边界发生碰撞。为了讨论问题的方便,我们仅考虑二维的情况。如图 2.5 所示,在 x 方向上,薄膜材料的长度假设为很长,其端部效应可以忽略不计。针对这一问题的二维 Boltzmann 方程可写成为^[9]



$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{F_x}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (2-62)$$

如果引入偏离函数 g ,即

$$g = f - f_0 \quad (2-63)$$

图 2.5 沿薄膜平行方向
热传导示意图

把式(2-63)代入式(2-62)中,得

$$v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} + v_x \frac{\partial g}{\partial x} + v_y \frac{\partial f_0}{\partial y} + v_y \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{F_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + \frac{F_x}{m} \frac{\partial g}{\partial v_x} = -\frac{g}{\tau} \quad (2-64)$$

由于平衡分布函数 f_0 仅是 x 的函数,因此 $\partial f_0 / \partial y = 0$; 空间尺度效应不会影响动量空间的分布函数,所以 $\partial g / \partial v_x = 0$, 从而式(2-64)简化为

$$v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} + v_y \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{F_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = -\frac{g}{\tau} \quad (2-65)$$

上式和三维扩散方程的差别在于,因为存在边界效应,分布函数 f 也就是偏离平衡的分布函数 g 与 y 有关。

2.5.2 垂直于边界方向

当能量沿垂直于边界的方向传输时,如图 2.6 所示,温度和其他物理量与 y 有关,因此这时 Boltzmann 方程就不能像能量沿平行于边界方向传输的那样进行简化。

如果在边界面之间发生的是辐射过程,即边界为吸收、发射和散射的表面,这时能量传输方程为^[9]

$$\cos \theta \frac{\partial I}{\partial y} = -\frac{1}{\Lambda} (I - I_0) \quad (2-66)$$

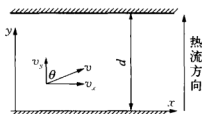


图 2.6 沿薄膜垂直方向热传导示意图

如果声子是能量传输过程的载流子,这时的能量传输方程为

$$\cos \theta \frac{\partial I_\omega}{\partial y} = -\frac{(I_\omega - I_{\omega,0})}{v\tau} \quad (2-67)$$

式中 I_ω 是声子强度,定义为

$$I_\omega = \sum v f_\omega h\omega D(\omega) \quad (2-68)$$

其中 v 是单位方向角内的速度矢量, $D(\omega)$ 是单位体积内的状态密度。对于稀薄气体,能量传输的载流子为气体分子,这时 Boltzmann 方程简化为

$$v_y \frac{\partial f}{\partial y} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (2-69)$$

2.6 一维材料内的热输运过程

一维材料是指在两个方向均存在尺度效应的材料,如纳米线、纳米管等。在这种特殊的结构内部,热量输运和体材料会有很大的不同,下面讨论这种情况。

在一个无限长的细线内存在温差,将发生热量传输,如图 2.7 所示。



图 2.7 一维纳米线内热传导示意图

如果细线的直径 D 远比材料载流子的平均自由程小,即 $D \ll \Lambda$, 假设表面是粗糙的,最直观的近似是平均自由程应该和样品直径相当。把分布函数 $f(\mathbf{r})$ 写成为

$$f(\mathbf{r}) = g^0(\mathbf{r}) + g(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2-70)$$

$g^0(\mathbf{r})$ 是平衡分布函数, $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 是由于外部热力学力作用下产生的微小偏离,这时 Boltzmann 方程可写成为^[10]

$$\mathbf{v} \cdot \nabla g + \frac{g}{\tau} = - \mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{\partial g^0}{\partial T} \quad (2-71)$$

对于完全粗糙的表面,即 $p=0$ (p 为镜面系数),这时朝表面反方向的偏离为零。假设除边界散射外,其他过程的弛豫时间 τ 很大(对于载流子平均自由程远小于材料尺度时,载流子之间的碰撞概率很小,这种假设是合理的), g/τ 可以忽略不计,这时可以求得上式的解析解,其表达式为

$$g = \frac{\partial g_0}{\partial T} \cdot \nabla T \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \quad (2-72)$$

这时,总的热流可以对横截面进行积分得到,即

$$Q = \iint g \hbar \omega \mathbf{v} \cdot d\mathbf{A} D(\omega) d\omega \quad (2-73)$$

把 g 的表达式代入,则

$$Q = \iint \frac{\partial g_0}{\partial T} \cdot \nabla T \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \hbar \omega \mathbf{v} \cdot d\mathbf{A} D(\omega) d\omega \quad (2-74)$$

如果用导热系数表示

$$Q = -kA \nabla T = -\frac{1}{3} cv \Lambda_B A \nabla T \quad (2-75)$$

式中

$$cv = \int v \hbar \omega \frac{\partial g^0}{\partial T} d\omega \quad (2-76a)$$

$$\Lambda_B = \frac{3}{4\pi A} \iint |\mathbf{r} - \mathbf{r}_B| \cos^2 \theta d\Omega dA \quad (2-76b)$$

式中,

$d\Omega$ ——立体角单元;

Λ_B ——对应边界散射的平均自由程,表示声子由某一处激发到达横截面某点处对热流的贡献,所以式(2-75)表示横截面 A 处的净热流。

当表面不是完全粗糙,即 $0 < p < 1$ 时,

$$g = \frac{\partial g_0}{\partial T} \cdot \nabla T \cdot [(1-p)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) + p(1-p)(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_B) + p^2(1-p)(\mathbf{r} - \mathbf{r}''_B) + \dots] \quad (2-77)$$

其中 \mathbf{r}'_B 和 \mathbf{r}''_B 指由 \mathbf{r}_B 处往回按反射定律到达的表面点。这种情况下的平均自由程 $\Lambda_{B,p}$ 可表示为

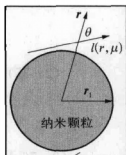
$$\Lambda_{B,p} = \frac{1+p}{1-p} \Lambda_B \quad (2-78)$$

式中 Λ_B 是指完全粗糙表面的散射平均自由程。

2.7 零维材料的热输运过程

对于零维材料,热载流子在三个方向的传输均受限制,如量子点和纳米颗粒,三个方向的尺度均小于热载流子的平均自由程。单个量子点或纳米颗粒内部的热输运在现实应用上意义不大,纳米颗粒往往用来合成纳米复合材料,因此复合材料内的热输运具有重要的应用价值。本节将

讨论纳米颗粒附近区域的热输运现象。



基体材料

图 2.8 纳米颗粒及周围热传导示意图

一个内部均匀发热的纳米颗粒,处于基体材料内,如图 2.8 所示,纳米颗粒被周围的基体材料包围。由于纳米颗粒被加热,使得基体材料内部激发发热载流子,如电子和声子。与热辐射类似,激发出来的载流子可看作是从颗粒发射出来的。后续的载流子传输过程决定了传热速率和温升。为解决问题方便,做出如下假设:(1)在颗粒和基体界面处热载流子的发射和反射是扩散式的;(2)基体材料可采用弛豫时间近似;(3)弛豫时间和频率无关。

根据 Majumdar^[11]提出的处理方法,总的载流子强度为^[12]

$$I = \frac{1}{4\pi} \sum_p \int v f \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (2-79)$$

式(2-79)中载流子强度包含了所有方向和所有频率载流子的总和,因此 Boltzmann 方程可写作

$$\mu \frac{\partial I}{\partial r} + \frac{1-\mu^2}{r} \frac{\partial I}{\partial \mu} = -\frac{I-I_0}{\Lambda} \quad (2-80)$$

式中: $\mu = \cos \theta$ 为方向余弦; I_0 为平衡载流子强度; Λ 为载流子平均自由程, Λ 和频率无关。

扩散边界条件为

$$I(r_1, \mu \geq 0) = \epsilon I_e(T_e) + (1-\epsilon) I_-(r_1) = I_1 \quad (2-81a)$$

$$I(\infty, \mu) = I_\infty \quad (2-81b)$$

其中 ϵ 是载流子的发射率,理论上可以用计算热阻相同的方法计算^[13], ϵ 与频率无关, T_e 表示由于颗粒加热而在介质中激发的载流子的等价温度, I_e 是相应的强度。

式(2-80)所表示的实际上相当于两个同心圆球之间的辐射问题,如果引入一个普适函数 φ ^[14],即

$$\varphi(\delta) = \frac{1}{2\delta} \int_{a_1}^{\infty} K(\delta, t) \varphi(t) dt \quad (2-82)$$

式中

$$\varphi(\delta) = [e_0(\delta) - F_1]/(e_\infty - F_0) \quad (2-83a)$$

$$K(\delta, t) = t\{E_1(|\delta - t|) - E_1[(\delta^2 - \delta_1^2)^{1/2} + (t^2 - \delta_1^2)^{1/2}]\} \quad (2-83b)$$

式(2-83)中的 E_n 指的是 n 阶 e 指数积分, $\delta = r/\Lambda$ 是无量纲半径。和热辐射定义一样, 平衡热载流子发射功率 $e_0 = \pi I_0$, 热载流子发射功率 $F_1 = \pi I_1$ 。因此纳米颗粒和周围介质之间界面处的热流可以由下式计算

$$q_b = \frac{(e_e - e_\infty)Q(\delta_1)}{\delta_1^2 + \left(\frac{1}{\epsilon - 1}\right)Q(\delta_1)} \quad (2-84)$$

式中 $e_e = \pi I_e(T_e)$ 是受激载流子发射功率, $Q(\delta)$ 是无量纲热流, 定义为

$$Q(\delta) = \frac{\tau^2 q(\delta)}{F_1 - F_2} \quad (2-85)$$

其中 F_2 表示在无穷远处的辐射。

在纳米颗粒和周围介质之间界面处的热流 $Q(\delta_1)$ 可表示为

$$Q(\delta_1) = -2 \int_{\delta_1}^{\infty} H(\delta_1, t) \varphi(t) dt \quad (2-86a)$$

$$H(\delta_1, t) = t\{-\delta_1 E_2(t - \delta_1) + E_3(t - \delta_1) - E_3[(t^2 - \delta_1^2)^{1/2}]\} \quad (2-86b)$$

Chen^[15] 推导得到 $\varphi(\tau)$ 和 q_b 的表达式为

$$\varphi(\delta) = \frac{T(\tau) - [\epsilon T_e + (1 - \epsilon)T(\delta = \delta_1)]}{T_\infty - [\epsilon T_e + (1 - \epsilon)T(\delta = \delta_1)]} \quad (2-87a)$$

$$q_b = \frac{Cv(T_e - T_\infty)Q(\delta_1)/4}{\delta_1^2 + \left(\frac{1}{\epsilon - 1}\right)Q(\delta_1)} \quad (2-87b)$$

其中 $T(\delta = \delta_1)$ 代表界面处介质的温度。利用 Fourier 定律可以得到在颗粒和周围介质之间界面处的热流为

$$q_F = \frac{k(T_e - T_\infty)}{r_1} = \frac{Cv(T_e - T_\infty)}{3\delta_1} \quad (2-88)$$



上式中利用了导热系数的关系式 $k = Cv\Lambda/3$ 。因此根据 Boltzmann 方程和 Fourier 定律获得的界面处的热流比值为

$$\frac{q_b}{q_F} = \frac{3Q(\delta_1)}{4\delta_1} \quad (2-89)$$

当 δ_1 远大于 1 时,即颗粒尺度远比载流子平均自由程大时,满足 Fourier 定律的条件,这样 q_b 和 q_F 应该趋近于相同,因此

$$\lim_{\delta_1 \rightarrow \infty} Q(\delta_1) = \frac{4\delta_1}{3} \quad (2-90)$$

如前文所述,Fourier 定律假设在某一点附近可达到热平衡,也就是说声子有足够次数的散射。对于不存在散射的介质来说,这种局部的热平衡是不存在的,热的传输是非平衡和弹道式的,那么颗粒发热对周围介质的影响的距离往往相当于声子平均自由程的距离,如图 2.9 所示,当所考察对象的尺度小于载流子平均自由程时,传统意义上的导热系数概念不存在。然而,我们可以通过界面热流强度和 Fourier 定律来定义有效导热系数,即

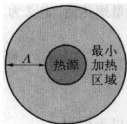


图 2.9 纳米颗粒对周围区域的影响

$$q_b = \frac{k_{eff}(T_s - T_\infty)}{r_1} \quad (2-91)$$

因此,

$$\frac{k_{eff}}{k} = \frac{3Q(\delta_1)}{4\delta_1} \quad (2-92)$$

很明显有效导热系数和颗粒大小有关,在实际应用中,可以利用下式

$$Q(\delta_1) = \frac{\delta_1^2}{3\delta_1/4 + 1} \quad (2-93)$$

把式(2-93)代入式(2-92)可得到

$$\frac{k_{eff}}{k} = \frac{3\delta_1/4}{3\delta_1/4 + 1} \quad (2-94)$$

式(2-94)表明,纳米颗粒的有效导热系数不再是材料本身的物理量,而是与颗粒尺度密切相关的量,当颗粒尺度减小时,其有效导热系数随之减小。比如当颗粒半径和载流子平均自由相等,即 $r = \Lambda$ 时,其有效导热系数仅相当于体材料导热系数的 43%。

参考文献

- [1] G. Chen, Ballistic-diffusive heat conduction equation [J], Physical Review Letters 86 (2001) 2297 - 2300.
- [2] 阎守胜. 固体物理基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2000.
- [3] 陶瑞宝. 物理学中的群论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.
- [4] 钱毅泰. 结晶化学导论[M]. 第二版. 合肥: 中国科学技术出版社, 2002.
- [5] 伐因斯坦著. 现代晶体学[M]. 吴自勤译. 合肥: 中国科学技术出版社, 1992.
- [6] Chang-Lin Tien, Arunava Majumdar, and Frank M. Gerner, Microscale Energy Transport [M], Taylor & Francis, New York (1998).
- [7] A. Majumdar, Microscale heat conduction in dielectric thin films [J], Journal of Heat Transfer, 115 (1993), 7 - 16.
- [8] X. Zhou, K. Kumar, and A. Christianne, On a new C- and F-process heat conduction constitutive model and the associated generalized theory of thermoelasticity [J], Journal of Thermal Stress, 24 (2001), 531 - 564.
- [9] G. Chen, Nanoscale Energy Transport and Conversion [M], Oxford University Press Inc., New York (2005).
- [10] J. M. Ziman, Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena in Solids [M], Clarendon Press, Oxford (1960).
- [11] A. A. Joshi and A. Majumdar, Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin film [J], Journal of Applied Physics, 74 (1993), 31 - 39.
- [12] W. G. Vincenti and C. H. Kruger, Introduction to Physical Gas Dynamics [M], Robert Krieger Publication, New York (1977).
- [13] E. T. Swartz and R. O. Phol, Thermal boundary resistance [J], Review of Modern Physics, 61 (1989), 606 - 668.
- [14] A. Viskanta and A. Crosbie, Radiative transfer through a spherical shell of absorbing-emitting gray medium [J], Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 7 (1967), 871 - 889.
- [15] G. Chen, Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles [J], Journal of Heat Transfer, 118 (1995), 539 - 545.

第 3 章

微/纳米薄膜的热传导性质

3.1 概 述

薄膜材料已广泛应用于信息、微电子、航天技术等高科技领域。在制备和使用薄膜材料过程中,从热传递的角度来说,诸如导热系数、比热容和热扩散率等热物理性质的测量是极其重要的。例如,高密度集成电路在运行时,需要把产生的热量很快散发掉,以减少热噪声和避免限制 CPU 速度的提高。显然,计算机芯片及其集成电路散热速率与所用材料和薄膜的导热系数直接相关。另外,导热系数对薄膜的制备也至关重要。微尺度传热研究可望对薄膜成核生长和使用过程的热传输做出计算,热物理参数是这种模拟可靠的关键,而薄膜材料的导热系数是最为重要和最受研究者感兴趣的。

薄膜淀积在衬底上,往往会形成各种各样的缺陷,相对不同淀积方法,缺陷的密度和微结构不一样。这些缺陷影响着薄膜的导热系数,从而决定了薄膜的热传递行为。借助于传热模型的建立和导热系数的测量,结合扫描电镜、X 射线衍射、光电子谱等微观分析手段,可以加深对薄膜层内部缺陷结构的理解。

薄膜的导热系数测定值十分缺少,这导致薄膜导热性能的测试新方法的研究非常活跃,并获大量报道。Goodson 等人^[1]分析了非晶态介电薄膜材料导热系数的预测和测量,他们指出在低温下,薄膜边界散射可降低垂直于薄膜方向的有效导热系数。Kumar^[2]从理论上推导出单晶金属薄膜导热系数的计算式,结果表明薄膜的导热系数比相应体材料低。Cahill^[3]等总结了他们用来测量薄膜导热系数的技术,所给出的方法可以测量从不到 1 纳米到几毫米厚薄膜和薄层材料的导热系数,他们认为作为二维材料的薄膜的导热系数与其在块状即三维材料情况下有很明显的不同。本章旨在介绍各种薄膜材料内的热输运模式和导热系数的各种测

量技术,分析已有的测量结果,并在分析薄膜微结构的基础上,评述计算薄膜材料导热系数的各种预测方程。

3.1.1 薄膜制备方法

现代薄膜技术已经发展出一整套用来制造各种产品的复杂技术,其应用范围包括:超大规模集成电路(VLSI)、电子封装、传感器、元器件和光学薄膜等,由于二维薄膜材料的性质和制备技术密切相关,因此,本节将对其进行简单介绍。

一般薄膜制备技术可分为三类,即物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)和湿化学方法,图 3.1 表示了不同沉积方法的分类^[4]。

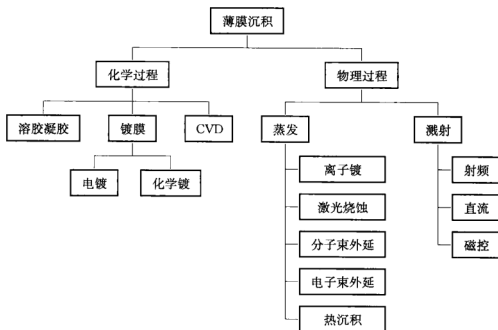


图 3.1 薄膜制备技术分类

常用的物理方法有真空蒸发法、分子束外延法、溅射沉积法和激光烧蚀法等。真空蒸发法是一种最为简单而功能全面的薄膜沉积技术,可用来沉积大部分薄膜,其优点是沉积速率高且相对容易使用,被用于电子线路、元器件、导体材料、介电材料、光学层和高温超导体等的沉积。目前广泛使用的有两种蒸发技术,即加热蒸发和电子束蒸发。

分子束外延是一种特殊的薄膜沉积技术,其特点是实现衬底到薄膜的晶体结构的连续,可以一次仅生长单层(即单个原子层)。分子束外延



的主要应用是基于可以沉积精确的晶体结构、复杂组分和高度控制的层结构。例如,交替Ⅲ~Ⅴ族组分的多层膜,可以精确到单原子层。分子束外延在光电应用,如 LED、二极管激光器、光探测计、太阳能电池等具有不可替代的优势。同样,在制作 GaAs 高速元器件方面也有特殊应用,在高电子迁移率、金属半导体场效应管、微波低噪放大器、高温超导膜和金刚石薄膜等场合均有应用。

溅射沉积利用真空腔内的稀薄气体在高温作用下发生放电,产生的正离子轰击阴极(靶材),产生碰撞,造成靶材原子脱离,沉积在距离靶材很近的衬底上,形成薄膜。溅射方法早期主要用来沉积高温金属,现在溅射技术已发展为一种多功能沉积技术,可以沉积大部分材料。溅射法的沉积采用机械方式,耐火材料,如钨、钼、钨等都很容易在远低于熔点的温度下淀积,因此这种技术被广泛用于电路和电子封装金属化、扩散阻隔层和光学涂层等,对合金和化合物也非常有效。

化学气相沉积(CVD)利用反应性载气输运所需要的材料前驱物到衬底表面,在衬底表面和其他气体反应或分解成稳定的产物。由于不同反应前驱物和反应模式均可用来淀积,并形成不同种类的薄膜,因此 CVD 方法是最常用的沉积技术之一。CVD 常在低真空的反应器中进行,反应器由反应腔提供反应需要的加热源或等离子源、载气和源材料,载气流经源材料并将其带入,这些材料在混合腔内混合后,被注入反应腔,在反应腔内,载气内的反应物流经衬底,一系列反应发生,由于气体可以流经一个非常大的区域,因此理论上 CVD 可以沉积大面积薄膜。为沉积均一的薄膜,需要在表面上提供均一的气流。目前,发展出多种 CVD 方法,常见的有金属有机 CVD(MOCVD)、等离子增强 CVD(PECVD)、大气压 CVD(APCVD)

激光烧蚀法是利用大功率脉冲激光致使靶材局部区域蒸发,所产生的靶材“云”沉积到邻近的衬底上,这个过程需要在高真空下进行,激光通过真空腔壁的窗口对腔体内的靶材进行照射。通过激光扫描靶材或转动衬底可以做到靶材的均匀消耗和均一膜的沉积。激光烧蚀法的主要优点是可产生和靶材组分相同的蒸汽,薄膜的组成也和靶材相同。这一特性使得这种技术可用来沉积复杂和多组分材料;另一个优点是能够真正做到沉积任何材料,因为在激光照射处,靶材可能达到非常高的温度。但是,由于超高真空系统和激光的成本很高,限制了这种技术的广泛应用。目前已被用来沉积高温半导体、石

墨和光电材料等。

镀膜技术被广泛应用于微电子、光学和相关领域,其基本过程是利用化学反应沉积金属薄膜。镀膜分两种,一种是电镀,一种是化学镀。顾名思义,电镀需要外加电压,而化学镀不需要,电镀的衬底只能是导体,可以沉积几十微米厚的膜,而化学镀可在导体或介电材料表面进行,但一般只能用来沉积很薄的保护层。

溶胶凝胶法是指化学溶液经旋涂、流延、浸渍等方法涂覆到衬底上,再经干燥和热处理后形成薄膜的技术。化学溶液是悬浮有前驱物颗粒的稳定混合物,即溶胶凝胶。当涂到衬底上,溶胶将发生转化,变得不稳定。主要特征是:涂层黏度显著增大,形成黏稠的凝胶。凝胶经加热干燥,变硬且形成薄膜。虽然薄膜能够在室温下形成,但高温热处理是形成致密高强度膜的必要过程。烧结温度可超过 300°C 。最终产物的厚度由所使用的方法确定,一般可为 50 nm 到 1 mm 。由于整个过程历经化学反应,溶胶的化学成分由所要沉积的薄膜确定。常用的溶胶是金属氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_x$,是由碱性金属氧化物溶于溶剂或水中,经水解形成。可以使用各种催化剂来改变反应速度,从而改变薄膜的生成方式。这种方法的优点是高纯度、大面积且非常均匀,主要缺点是原材料昂贵,所制备的薄膜也比较有限。

3.1.2 薄膜结构特点

薄膜结构知识对于完全理解薄膜的性质是非常必要的。研究表明,只有在非常特殊的条件下制备的薄膜,才会是由一层平行均一的材料组成。大部分情况下,薄膜的结构是多种多样的,从不规则的聚集体到单晶薄膜都有,而且薄膜内部存在缺陷、晶粒界面和微裂纹等不完整性,薄膜的性质,包括电学、光学乃至热学性质,都与薄膜微结构密切相关。

薄膜一般都生长在一定的衬底上,由于组分和结构的不同,膜层和衬底层之间形成非常明显的界面。如图 3.2 所示,Al 衬底经阳极氧化形成的厚度不到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 膜与衬底之间的边界非常清晰,膜层的表面是一自由边界。如图所示,两个边界都不是均匀平整的,而是存在着凹凸不平。

存在晶粒界面(grain boundary,简称晶界)是薄膜材料普遍的现象,和块体材料生长不同,薄膜材料生长过程中,到达衬底表面的原子,由

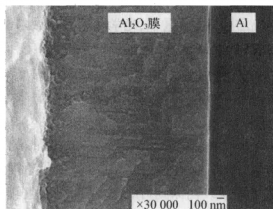


图 3.2 Al 衬底上的阳极氧化 Al_2O_3 膜扫描电镜图

于形成条件不同,会按不同的取向生长,形成晶粒。图 3.3 为用气体活化反应蒸发技术制备的双层 ZnO 薄膜表面形貌的扫描电镜 (SEM) 照片^[5]。由图可见,薄膜表面晶粒分布及大小都比较均匀,平均粒径约 35 nm,晶界清晰。晶界的存在很大程度上影响薄膜材料的性质,下面章节的讨论中我们会发现,晶界是改变薄膜内热传输行为的一个重要因素。现在,通过晶界设计,获得材料预期性能已成为材料设计领域的热点方向之一。

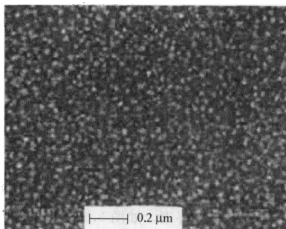


图 3.3 双层 ZnO 薄膜的 SEM 照片

热处理是薄膜后处理的重要工序之一,特别是那些通过湿化学方法制备的薄膜,加热是去除杂质和使薄膜晶化的必要手段。由于薄膜材料和衬底材料之间的热膨胀系数不匹配以及薄膜内部存在热应力等原因,

薄膜内往往会存在微裂纹(micro-crack)。随热处理过程的进行,微裂纹会进一步扩展;同时也可能产生新的微裂纹。同样,采用沉积技术制备薄膜时,衬底需要加热到一定的温度,如果工艺参数未达到最优,也会产生微裂纹。

气相沉积金属薄膜过程中,由于原子发生平面运动,所制备的薄膜往往由各自独立的“核”组成^[6]。比如,在无定形衬底上溅射金或银时,会形成典型的单轴晶体球粒状团聚。这时晶粒外形如长针状,由于在垂直于针轴方向受到限制,将会表现出各向异性。而且理论上垂直于针轴方向的点阵间距和平行方向会有很大的不同。

除了上述的原子平面运动产生团块外,固体内大的表面张力也容易产生团聚。表面张力与颗粒的尺寸成反比,在一个连续的薄膜内,任何不规则和不连续都容易破裂,并形成液滴状结构。图 3.4 是平均厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金属锡薄膜内形成的液滴状团聚。

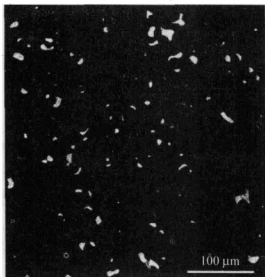


图 3.4 金属锡薄膜内液滴状团聚的光学照片, $250\times$

薄膜材料除了固有的边界外,内部易产生晶界、微裂纹和团聚等结构特点。由于其制备过程的特殊性,薄膜材料与块体材料的致密组成不同,内部往往是疏松多孔的结构(如图 3.5 所示)^[7],因而各类缺陷很多。而这些都在很大程度上影响了薄膜的物理性质和使用性能。因此发展了许多方法对薄膜,尤其是微/纳米尺度的薄膜进行表征,同时用于制备结构性能满足使用需要的新技术也获得使用

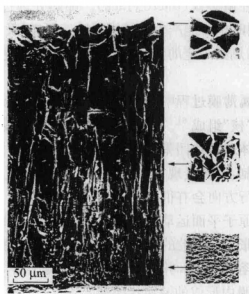


图 3.5 金刚石薄膜扫描电镜图

3.2 几类常见薄膜的热传导特点

3.2.1 金属薄膜

一般金属材料,基于自由电子和能带结构建立的理论较好地解释了载流子输运现象及材料的输运性质。理论研究表明,金属的电导率 σ 可以由费米面上电子弛豫时间 τ ,导带电子密度 n ,电子能量 e 和有效质量 m^* 表示为 $(ne^2\tau)/m^*$ 。导热系数 k 可以表示为 $[n\tau(\pi k_b)^2]/3m^*$,其中 k_b 为玻尔兹曼常数,电导率和导热系数之间的关系可以用 Wiedemann-Franz 定律描述^[8],即

$$\frac{k}{\sigma T} = \frac{(\pi k_b)^2}{3e^2} \quad (3-1)$$

上述结果是从建立在半经验理论和玻尔兹曼输运理论基础上的输运方程推导得到的,其前提是电子的散射是弹性的,这种散射仅改变电子波矢的方向,对电流和热流有着同样的影响。但是,对金属薄膜材料来说,电子在其内部的输运情况发生变化,随着薄膜材料厚度的减小,其电导率和导热系数等输运性质出现明显的特异性^[9~14]。对金属纳米薄膜来说,其尺

度和载流子(电子和声子)的平均自由程相当,甚至更小,这时载流子的输运呈现其在体材料内输运完全不同的景象。对于大尺度宏观系统内部的输运过程,在相当于电子热波长(electron thermal wavelength)的空间尺度和相当于散射过程的时间尺度内,势能的变化很慢^[15]。而对于纳米尺度微观系统来说,载流子的输运过程是弹道式(ballistic)和非局域(nonlocal)的^[16~18]。另外,纳米薄膜往往由尺度更小的晶粒组成,且缺陷较多,电子和声子因强烈的表面、晶界和缺陷的散射^[19~24],其输运过程深受影响,进而使纳米薄膜的输运性质显示特异性。

金属内的主要能量载流子是电子,热量的传递主要通过电子的迁移实现,对于金属薄膜来说,去除无关项,经简化的 Boltzmann 方程表示如下^[25]

$$-\frac{eE_x}{m_e} \frac{\partial f}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial T} \frac{dT}{dx} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (3-2)$$

其中 \mathbf{v} 是速度矢量, v_x , v_y , v_z 是分量, $f(\mathbf{v}, y)$ 是速度为 \mathbf{v} ,在 y 附近的电子数, e 是电量, E 是在 x 方向上建立的电场强度, m_e 是电子质量, T 是温度, $\tau(\mathbf{v})$ 是在体积内所有散射过程引起的弛豫时间,上式右边第一项微分前面的系数指电子加速度。如果边界散射效应被忽略, f 和位置就没有显性关系,电子在介质内的散射,常常用碰撞积分来表示,用有效弛豫时间来代替。 τ 的表达式和经典的 Boltzmann 传导率的分析是一致的。具体数值可以通过测量体传导率而获得。平衡分布函数 $f_0(\mathbf{v})$ 是费米统计

$$f_0(\mathbf{v}) = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 g_0(\epsilon) \quad (3-3a)$$

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \xi)/k_b T] + 1} \quad (3-3b)$$

其中 $\epsilon = \frac{1}{2} m |\mathbf{v}|^2$, k_b 是 Boltzmann 常数, ξ 是费米能级,即根据 Gibbs 热力学确定的化学势,由电子状态密度确定,其中的 2 是自旋 2 种电子态的平衡分布,仅是速度标量的函数,而与方向无关。分布函数 g_0 表示能量为 ϵ 的轨道被电子占有的概率。金属的费米能级可由下式给出^[26]:



$$\xi = \xi_0 - \frac{\pi^2 k_b^2 T^2}{12 \xi_0} \dots \quad (3-4a)$$

$$\xi_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3-4b)$$

如果点阵是完美的,电子可以自由移动,导热系数就会无穷大。然而一般金属内部点阵总存在位错或点缺陷等不完整性,因而导热系数是有限的,这种有限的导热系数用点阵振动或声子和缺陷与不完整性,包括晶界和杂质来表示。对于大多数纯金属来说,在室温或以上,非声子引起的散射是可以忽略不计的。在德拜温度以上, τ 可以由电子-声子相互作用来定义,即

$$\tau = A \frac{\theta_D}{T} \epsilon^{\frac{3}{2}}, T > \theta_D \quad (3-5)$$

式中 θ_D 是德拜温度, A 是和材料性质有关的值。上式的推导是基于假设一阶电子和声子的运动是独立的。这个式子表明,电子的平均自由程不是一个常数,而是电子能量的函数,平均自由程的大小和能量平方成正比,即

$$\Lambda(\epsilon) = \tau v = B \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{\theta}{T} \epsilon^2 = \Lambda(\xi) \left(\frac{\epsilon}{\xi} \right)^2 \quad (3-6)$$

常数 B 可由测得的体材料的导热系数和由 Boltzmann 关系式推导得到的式子比较而得到。

在定义弛豫时间时,另一种考虑是利用热和电弛豫时间之间的等价,如利用 Wiedeman-Franz 定律把两种传导系数联系起来,则对于这种不同的传递过程,相应的弛豫时间必须保持相同。一般有两种散射过程,即只改变方向但不明显改变能量的散射过程,或改变能量但不改变方向的散射过程^[27]。后者对电阻的改变不起作用。因此,如果后者不存在,电和热的传输是严格等价的。在温度高于德拜温度时,声子对电子的散射是大角度和弹性的,因而对应于第一种机制,前面讨论的 τ 对电和热的情况均适用,而体材料内声子对电子的散射由弛豫时间 τ 表示,边界散射由边界条件表示,用 y 方向有关的分布函数 f 来表示电子在边界处的散射。Kumar 和 Vradis 推导得出因电子边界散射引起的分布函数变化,进而得到厚度为 d 的薄膜导热系数 k_{film} 和块体材料导热系

数 k_{bulk} 的关系式为^[25]

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{3}{8} \frac{1}{\delta} - \frac{3}{4} \left[\delta - \frac{1}{12} \delta^3 \right] \text{Ei}(-\delta) - \exp(-\delta) \left[\frac{5}{8} + \frac{1}{16} \delta - \frac{1}{16} \delta^2 - \frac{3}{8} \frac{1}{\delta} \right], p = 0 \quad (3-7a)$$

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{3}{8} (1-p) \frac{1}{\delta} + \frac{3}{4} (1-p)^2 \frac{1}{\delta} \sum_{n=1}^{\infty} p^{n-1} \times \left\{ \begin{aligned} & -\text{Ei}(-n\delta) \left[(n\delta)^2 - \frac{1}{12} (n\delta)^4 \right] \\ & + \exp(-n\delta) \left[\frac{1}{2} - \frac{5}{6} (n\delta) + \frac{1}{12} (n\delta)^2 + \frac{1}{12} (n\delta)^3 \right] \end{aligned} \right\}, p \neq 0 \quad (3-7b)$$

式中 δ 是厚度和载流子平均自由程的比值, 即 $\delta = d/\Lambda$ 。体材料导热系数 k_{bulk} 为

$$k_{\text{bulk}} = \frac{\pi^2 n k_b^2 T \tau(\xi)}{3m_e} \quad (3-8)$$

如前所述, 薄膜导热系数和块体材料导热系数的比率是 $d/\Lambda(\xi)$, p 和 $\xi/k_b T$ 的函数。由于上式非常复杂, 难以得到明确的关系, 因此采用如下近似, 即

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} \approx 1 - (1-p)^2 \sum_{n=1}^{\infty} n(p)^{n-1} \left[1 - \frac{3}{4} n\delta \left(1 - \bar{c} - \ln(n\delta) + \frac{n\delta}{2} \right) \right], \quad \delta \leq 1 \quad (3-9a)$$

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} \approx 1 - \frac{3}{8} (1-p) \frac{1}{\delta}, \delta > 1 \quad (3-9b)$$

其中 \bar{c} 是欧拉积分常数^[28]。

除了边界散射, 在金属薄膜中, 还有一类非常重要的散射模式, 即晶界散射。如果采用弛豫时间估计, 金属薄膜的 Matthiessen 关系式为^[29, 30]



$$\frac{1}{\tau_{\text{film}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{grain}}} \quad (3-10a)$$

$$\tau_{\text{grain}} = \frac{d}{v_{\text{Fermi}}} \quad (3-10b)$$

把上面关系代入式(3-7)和式(3-9), $k_{\text{film}}/k_{\text{bulk}}$ 可改写为

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} = \frac{\tau_{\text{film}}}{\tau_{\text{bulk}}} \gamma_0 \left[d \left(\frac{1}{\Lambda} + \frac{1}{d_G} \right) \right] \quad (3-11)$$

即

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} \approx \frac{1}{1 + d/(\delta d_G)} \left[1 - \frac{3}{8} \frac{1}{\delta + d/d_G} \right] \quad (3-12)$$

上式中 d_G 是平均晶粒尺寸, 应该和薄膜厚度成正比, d/d_G 和薄膜沉积温度与热处理有关, 在高温下沉积, d/d_G 将减小^[31]。De Vries 推导得到

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3-13)$$

其中 $\alpha = \frac{\Lambda}{d} \frac{R}{1-R}$, R 是指撞击在晶粒边界上的传导电子的反射系数, 因此 $0 \leq R \leq 1$ 。根据这一关系式, 加入两种机制的阻抗, Qiu 和 Tien 推导出^[32]

$$\frac{k_{\text{film}}}{k_{\text{bulk}}} = \left[1 + \frac{3}{8} \frac{1}{\delta} + \frac{7}{5} \alpha \right]^{-1} \quad (3-14)$$

图 3.6 是金属薄膜有效导热系数和金属块体材料导热系数比值随无量纲厚度变化的情况。理论预测和实验结果^[33, 34]均表明, 随薄膜厚度的减小, 其有效导热系数变小。当薄膜厚度为 10 倍电子平均自由程时, 其有效导热系数约为块体材料相应值的 75%。

前述讨论可以看出, 金属薄膜内的导热过程和金属块体材料内的导热过程有很大的不同, 金属薄膜的导热系数和厚度乃至微结构都密切相关。虽然理论推导给出了启示, 对理解金属薄膜导热机制有所帮助, 但实际的金属薄膜的导热系数仍需要通过实验测量来确定。

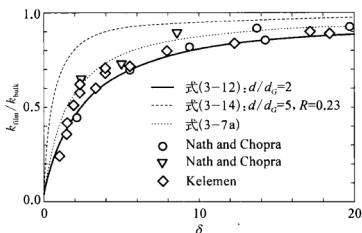


图 3.6 金属薄膜有效导热系数和金属块体材料导热系数比值随无量纲厚度变化的关系

3.2.2 介电薄膜

厚度为 100 nm 至 100 μm 的介电(dielectric)薄膜广泛应用于半导体电子器件,在电子线路中, SiO_2 或 Si_3N_4 薄膜是常用的元器件绝缘材料,用于在导电区域形成阻抗^[35]。为把电子元器件产生的热量尽快散发出去,非常需要像 AlN、金刚石等高导热的介电薄膜^[36, 37]。

半导体材料内部分电子可以自由迁移,人们往往会认为半导体内的热传导一部分和电子有关,另一部分和声子有关。实际上,半导体内的自由电子密度远小于金属,例如金属内电子载流子密度可达到 10^{23}cm^{-3} ,而半导体内电子载流子密度的典型值小于 10^{18}cm^{-3} ,因此半导体材料和介电晶体材料类似,热传导的载流子都主要是声子。本节将重点讨论声子导热占主导地位的介电和半导体薄膜材料内的导热行为。

首先考虑沿垂直于介电薄膜方向的稳态一维热输运过程。如图 3.7 所示,假设厚度为 d 的薄膜的两个界面均为黑体界面,所谓黑体界面指界面足够粗糙,可以把到达界面的声子完全散射。当然,对于由几层薄膜构成的器件来说,声子在界面处存在反射和投射,界面处存在一个附加的热阻,即界面热阻^[38]。另外,假设两界面的温度分别为 T_1 和 T_2 ,且 $T_1 > T_2$ 。

式(2-68)对声子强度进行了定义,即

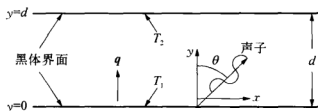


图 3.7 介电薄膜内的热输运示意图

$$I_{\omega} = \sum v f_{\omega} h \omega D(\omega) \quad (3-15)$$

利用声子辐射方程(EPRT)^[39],这时,在 y 方向上 I_{ω} 分布是

$$\mu \frac{\partial I_{\omega}}{\partial y} = - \frac{(I_{\omega} - I_{\omega,0}[T(y)])}{v \tau} \quad (3-16)$$

式中 $\mu = \cos \theta$, $I_{\omega,0}$ 是与某一点处温度有关的平衡时的声子辐射强度。

在某一热流为

$$q = 2\pi \int_{-1}^1 \int_0^{\omega_D} \mu I_{\omega} d\omega d\mu \quad (3-17)$$

$I_{\omega,0}$ 是所有方向余弦内声子辐射强度的总和,即

$$I_{\omega,0}[T(y)] = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_{\omega} d\mu \quad (3-18)$$

把式(3-18)代入式(3-16)中可得

$$\mu \frac{\partial I_{\omega}}{\partial y} = - \frac{\left(I_{\omega} - \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_{\omega} d\mu \right)}{v \tau} \quad (3-19)$$

把 I_{ω} 分解成向前部分 I_{ω}^{+} (相对于 $\mu > 0$) 和向后部分 I_{ω}^{-} (相对于 $\mu < 0$), 式(3-19)相应的可分解为

$$\mu \frac{\partial I_{\omega}^{+}}{\partial y} = - \frac{\left(I_{\omega}^{+} - \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_{\omega} d\mu \right)}{v \tau}, \quad \mu > 0 \quad (3-20a)$$

$$\mu \frac{\partial I_{\omega}^{-}}{\partial y} = - \frac{\left(I_{\omega}^{-} - \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_{\omega} d\mu \right)}{v \tau}, \quad \mu < 0 \quad (3-20b)$$

相应的边界条件为

$$I_{\omega}^{+}(y=0) = I_{\omega}^0(T_1) \quad (3-21a)$$

$$I_{\omega}^{+}(y=d) = I_{\omega}^0(T_2) \quad (3-21b)$$

式中 $I_{\omega}^0(T_1)$ 和 $I_{\omega}^0(T_2)$ 分别是温度为 T_1 和 T_2 时的平衡强度。一旦求出方程(3-20)中的 $I_{\omega}^{+}(y)$ 和 $I_{\omega}^{-}(y)$, 薄膜内某一处的热流可由下式求解:

$$q(y) = 2\pi \left(\int_{\mu=-1}^0 \int_0^{\omega_D} \mu I_{\omega}^{-}(y) d\omega d\mu + \int_{\mu=0}^1 \int_0^{\omega_D} \mu I_{\omega}^{+}(y) d\omega d\mu \right) \quad (3-22)$$

而 y 处的声子平衡分布满足 Bose-Einstein 统计关系, 因此平衡强度和温度的关系由下式确定:

$$\int_{\omega=0}^{\omega_D} \sum_p v_p \frac{\hbar \omega D(\omega)}{\exp[\hbar \omega / k_b T(y)] - 1} d\omega = \frac{1}{2} \int_{\mu=-1}^1 \int_0^{\omega_D} \mu I_{\omega}(y) d\omega d\mu \quad (3-23)$$

可见, y 处温度 $T(y)$ 可以通过求解上式得到。

金刚石是自然界存在的导热系数最大的物质, 其声子自由程很大, 非常适合考察导热系数的尺度效应。Joshi 和 Majumdar^[39] 利用上述的方法计算了金刚石内的导热过程。图 3.8(a)~(c) 表示了厚度分别为 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ 和 $10 \mu\text{m}$ 的金刚石薄膜内无量纲温度分布, 图中无量纲温度 $\theta = (T - T_2) / (T_1 - T_2)$, 无量纲尺度 $Y = y/d$ 。计算中分别采用了声子辐射传输方程(EPRT 方程)和 Fourier 方程进行比较。计算结果表明, 对于不同厚度的薄膜, 如果采用 Fourier 方程, 由于没有考虑尺度效应和声子微观运输机制, 所得到的温度分布从低温界面到高温界面是连续的。如果采用 EPRT 方程, 由于考虑声子在界面处的散射引起的尺度效应, 因此薄膜内的温度分布和薄膜厚度密切相关。例如对于厚度为 $0.1 \mu\text{m}$ 的薄膜, 尺度效应明显, 在高低温界面处温度是不连续的, 能量的传输不是扩散式的, 而是弹道式的; 随着厚度的增加, 尺度效应减弱; 当薄膜厚度达到 $10 \mu\text{m}$ 时, 尺度效应基本消失, 如图 3.8(c) 所示, 这时采用 EPRT 方程和 Fourier 方程所得到的温度分布都是连续的。

当薄膜的厚度足够大时, Fourier 定律是成立的, 这时通过界面的热流为

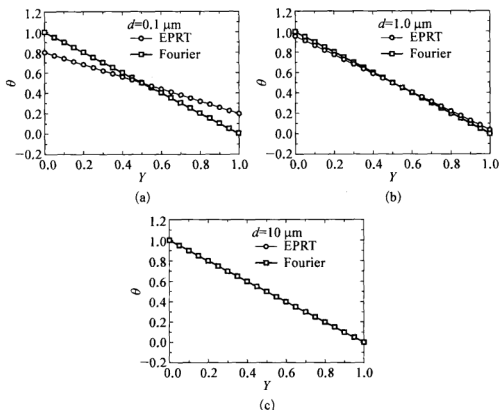


图 3.8 金刚石薄膜内无量纲温度分布

(a) 膜厚 $0.1 \mu\text{m}$; (b) 膜厚 $1.0 \mu\text{m}$; (c) 膜厚 $10 \mu\text{m}$

$$q = k \frac{T_1 - T_2}{d} \quad (3-24)$$

当薄膜厚度很小时,一种极端的情况就是间距无限小的两个温度不同的面之间的热输运,这时通过界面的热流为

$$q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \quad (3-25)$$

图 3.9 所示为当薄膜厚度处于上述两种尺度之间时,通过界面的无量纲热流。计算结果表明通过界面处的热流和薄膜厚度有关,在同样温差下,薄膜厚度越小,通过界面的热流越大。而根据通过界面的热流计算出的薄膜有效导热系数可表示为

$$k_{\text{eff}} = \frac{3\delta}{4 + 3\delta} \quad (3-26)$$

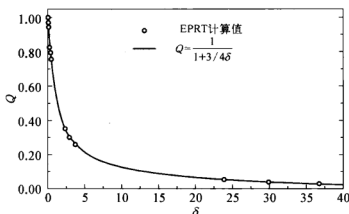


图 3.9 通过界面热流随薄膜厚度变化的情况

3.2.3 超导薄膜

外延超导薄膜在电子线路领域具有广泛的应用前景^[40],超导器件的性能,如 Josephson 结,在混合电子线路中受到温度分布的影响,而预测温度分布需要了解导热系数^[41, 42]。电子束照射的薄膜微桥联的热稳定性和电压变化分析都需要导热系数这一参数^[43~45]。

对于 c 轴垂直于 ab 面的高温超导薄膜,沿膜的平面方向的传导处于 ab 面内,处于临界温度 ($T=92\text{ K}$) 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) 材料中电子与 30%~50% 的热传导有关^[46],而声子和余下的部分热传导有关。当载流子的平均自由程和膜厚相当时,边界散射使得沿膜方向的导热系数变小,因此确定高温超导外延薄膜沿膜方向的导热系数需要考虑平均自由程以及在没有边界散射情况下电子和声子对有效导热系数的贡献。

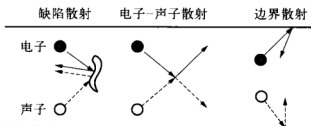


图 3.10 高温超导薄膜载流子散射机制

图 3.10 所示为高温超导薄膜材料内电子和声子的散射机制,点阵缺陷的散射限制了电子和声子对运输的贡献。点阵缺陷包括点缺陷、堆垛缺陷、晶界以及电子散射。在薄膜中,边界进一步增多了散射。超导薄膜



中,电子和声子是同等重要的载流子,我们首先讨论因电子运动引起的热量运输。

图 3.10 所示,电子不仅会和声子、缺陷以及边界发生碰撞,而且电子与电子之间也存在碰撞。由于这四种碰撞机制总是相伴而生的,因此每一种散射机制引起的电子自由程无法独立测量。为了讨论问题的方便,采用 Matthiessen 关系式,即

$$\frac{1}{\Lambda_e} = \frac{1}{\Lambda_{e,p}} + \frac{1}{\Lambda_{e,d}} + \frac{1}{\Lambda_{e,e}} + \frac{1}{\Lambda_{e,b}} \quad (3-27)$$

式中 Λ_e 是有效电子平均自由程,而 $\Lambda_{e,p}$ 、 $\Lambda_{e,d}$ 、 $\Lambda_{e,e}$ 和 $\Lambda_{e,b}$ 分别表示因电子和声子、电子和缺陷、电子和电子,以及电子和边界发生散射相对应的电子平均自由程。可见电子有效平均自由程是四种机制联合作用的结果。

与电子-缺陷散射相对应的电子平均自由程与温度无关,可以表示为^[47]

$$\Lambda_{e,d} = \frac{v_e m^*}{\rho_d n e^2} \quad (3-28)$$

式中 v_e 是电子速度, m^* 是有效电子质量, n 是单位体积内的自由电子数, e 是电荷单位, ρ_d 是绝对零度下的电阻。对 YBCO 超导材料来说, $m^* = 4.3 \times 10^{-30} \text{ kg}$, $n = 7.0 \times 10^{-27} \text{ m}^{-3}$, $v_e = 1.5 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\rho_d = 0.57 \mu\Omega \cdot \text{m}$, 因此与缺陷有关的平均自由程为 $\Lambda_{e,d} = 6.3 \text{ nm}$ 。

与电子-电子散射相对应的电子平均自由程与单电子在电子气中的静电能有关^[48], 可以表示为

$$\Lambda_{e,e} = \frac{1}{n A_e} \quad (3-29)$$

式中 A_e 是电子-电子碰撞的散射横截面。对于 YBCO 材料, $\Lambda_{e,e}$ 比 $\Lambda_{e,d}$ 大三个数量级, 因而 $(1/\Lambda_{e,d}) \gg (1/\Lambda_{e,e})$, 在计算中 $(1/\Lambda_{e,e})$ 可以忽略不计。

与电子-声子散射相对应的电子平均自由程可以表示为^[48]

$$\frac{1}{\Lambda_{e,p}} = \frac{4c_e v_e \rho_\theta}{3L_0 T} \chi\left(\frac{T}{\theta_D}, n, N_a\right) \quad (3-30)$$

由于声子和电子的散射,减少了电子和声子的热运输,随尺度的减少,有效导热系数减少。如图 3.11 所示,对于厚度为 500 nm 的 YBCO 薄膜,20 K 以上时,边界散射可以忽略不计。厚度为 50 nm 时,在 55 K 以下,导热系数的尺度效应非常明显。由于在所有的温度范围内,电子的平均自由程均远小于膜厚,因此这种导热系数随温度变化的关系主要是由于声子散射的影响。当膜厚为 10 nm 时,电子的平均自由程和膜厚相当,这时电子边界散射对导热系数也有明显作用。由于在低温下,电子导热较小,而且电子平均自由程小,因此对电子导热来说,尺度效应主要发生在温度大于 60 K 且厚度小于 30 nm 的情况。

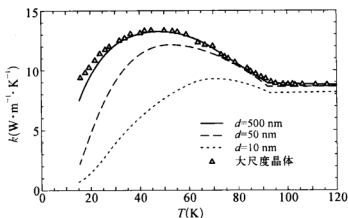


图 3.11 高温超导薄膜的导热系数

3.2.4 超晶格结构

半导体超晶格结构在热电器件、光电器件、量子阱激光器以及探测器等领域都有非常重要的应用。热量在器件内的输运行为对器件的性能起着至关重要的作用。和半导体材料相比,超晶格结构在平行于平面方向和垂直于平面方向的两个方向的导热系数都有显著降低。本节将介绍超晶格这一类周期性介电和半导体薄膜在膜平行方向和垂直方向的热传导。

对于内部存在周期性结构的薄膜来说,当膜厚和声子平均自由程距离相当时,结构内的界面就会引起声子的反射和透射,如果假设薄膜足够厚,以至于在每层内的声子谱可以用材料内的形式来表示,即当声子相干长度和膜厚相当时,声子的量子干涉效应可以忽略不计^[49~51]。这种假设对于大量超晶格薄膜是成立的。

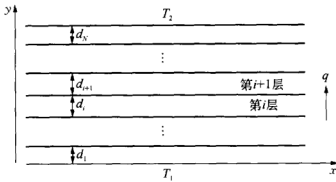


图 3.12 热流沿垂直于超晶格平面方向传输示意图

图 3.12 表示了热流沿垂直于超晶格平面方向传输示意图,其中 $T_1 > T_2$ 。由 N 层不同薄膜组成的超晶格结构,其有效的热阻 R_{SL} 相当于每一层内部的热阻和层与层之间热阻的总和^[52],即

$$R_{SL} = \frac{d_1}{k_1} + R_1 + \frac{d_2}{k_2} + R_2 + \cdots + \frac{d_i}{k_i} + R_i + \frac{d_{i+1}}{k_{i+1}} + R_{i+1} + \cdots + \frac{d_{N-1}}{k_{N-1}} + R_{N-1} + \frac{d_N}{k_N} \quad (3-31)$$

其中 k_i 和 d_i 分别为第 i 层的导热系数和厚度, R_i 为第 i 层和第 $i+1$ 层之间的界面热阻。因此超晶格结构的有效导热系数 k_{SL} 可表示为

$$k_{SL} = \frac{d}{R_{SL}} \quad (3-32)$$

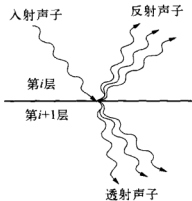


图 3.13 声子在超晶格层与层界面处传输机制示意图

如果把晶格振动看作平面波,在第 i 层和第 $i+1$ 层之间的界面处,波会产生反射和透射,如图 3.13 所示,波的传播行为发生变化,因此产生界面热阻。关于界面热阻的计算,Swartz 和 Phol 的文章^[53]中有非常详细的论述,感兴趣的读者可以进一步参考相关文献。

在超晶格结构的平面方向存在温度梯度时,可以考察沿平面方向的热量输运。如图 3.14 所示, $T_1 > T_2$, 热流是沿平行于超晶格平面方向传输的。声子的

传输仍旧可以用声子辐射方程(EPRT)描述,在界面处的能量是守恒的。对于部分扩散界面来说,通过求解带有相应边界的 EPRT 方程,第 i 层和第 $i+1$ 层两层的有效导热系数表达式为^[54]

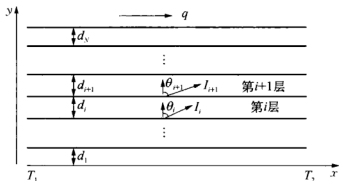


图 3.14 热流沿平行于超晶格平面方向传输示意图

$$k_{eff(i, i+1)} = \sum_{j=i}^{i+1} x_j \sum_p \left\{ k_{bpj} - \frac{1}{2d_j} \int_0^{\omega_{pj}} v_{pj} C_{\omega pj} \Lambda_{\omega pj}^2 [pG_{sj}(\delta_i, \delta_{i+1}) + (1-p)G_{dj}(\delta_i, \delta_{i+1})] d\omega \right\} \quad (3-33)$$

其中 k_{bpj} 是第 j 层内 p 方向声子对体导热系数的贡献。

$$x_j = \left[\frac{d_j}{(d_i + d_{i+1})} \right] \quad j = i, i+1 \quad (3-34)$$

即 j 层的相对厚度, G_{dj} 和 G_{sj} 是无量纲积分关系式,具体表达式为

$$G_{sj}(\delta_i, \delta_{i+1}) = \left[1 - \frac{\Lambda_{\omega, i+1} v_{i+1}}{\Lambda_{\omega, i} v_i} \right] \int_0^1 t_{i, i+1} \cos \theta_i (1 - \cos^2 \theta_i) \times \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{\delta_i}{\cos \theta_i} \right) \right] \right) \left(1 - p \exp \left[- \left(\frac{\delta_{i+1}}{\cos \theta_{i+1}} \right) \right] \right) \frac{d(\cos \theta_i)}{N} \quad (3-35a)$$

$$G_{dj}(\delta_i, \delta_{i+1}) = \int_0^1 \cos \theta_i (1 - \cos^2 \theta_i) \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\delta_i}{\cos \theta_i} \right) \right] \right\} \times \left\{ 1 - p \left(r_{i+1, i} - t_{i, i+1} \frac{\Lambda_{\omega, i+1} v_{i+1}}{\Lambda_{\omega, i} v_i} \right) \exp \left[- \left(\frac{\delta_{i+1}}{\cos \theta_{i+1}} \right) \right] \right\} \frac{d(\cos \theta_i)}{N} \quad (3-35b)$$



式中:

$$t_{i,j} = \frac{\rho_i v_i \cos \theta_i}{\rho_j v_j \cos \theta_j} \left(\frac{2\rho_j v_j \cos \theta_j}{\rho_i v_i \cos \theta_i + \rho_j v_j \cos \theta_j} \right) \quad (3-36a)$$

$$r_{i,j} = 1 - t_{i,j} \quad (3-36b)$$

对于完全反射界面,即 $p=1$,则

$$k_{eff(i,i+1)} = \sum_{j=i}^{i+1} x_j \sum_p \left[k_{bpj} - \frac{1}{2d_j} \int_0^{\omega_{mpj}} v_{pj} C_{\omega pj} \Lambda_{\omega pj}^2 G_y(\delta_i, \delta_{i+1}) d\omega \right] \quad (3-37)$$

对于完全扩散界面,即 $p=0$,则

$$k_{eff(i,i+1)} = \sum_{j=i}^{i+1} x_j \sum_p \left[k_{bpj} - \frac{1}{2d_j} \int_0^{\omega_{mpj}} v_{pj} C_{\omega pj} \Lambda_{\omega pj}^2 \left(\frac{1}{4} - E_3(\delta_j) + E_5(\delta_j) \right) d\omega \right] \quad (3-38)$$

E_j 是第 j 阶 e 指数积分。超晶格结构平面方向的有效导热系数可以通过多次应用上面的关系式而获得。

很明显,对于扩散界面,平行方向有效导热系数和反射率或透过率无关。这意味着多层结构的热物性可以由组成层的自由形式获得。对于反射或部分反射界面,这个结果不再有效。从物理上讲,这是因为透射引起能量从一层到另一层是连续的。前面的表达式是和材料相关的,进一步对这个模型进行评估需要块体材料的弛豫时间和导热系数。对导热系数的模拟,很大程度上是基于 Callway(1959)建立的唯一理论^[55]基础上,在这一理论中,不同过程的弛豫时间与频率和温度的关系的函数形式是基于量子力学考虑的,而这些函数的系数是通过与温度相关的导热系数的拟合而得到。

图 3.15 给出了 GaAs/AlAs 超晶格的有效导热系数的实验测量值和理论计算结果比较的情况,实验在室温下进行,超晶格结构中 GaAs 和 AlAs 层的厚度一样,均为 $70 \text{ nm}^{[56, 57]}$ 。图中结果显示,当镜面系数 p 等于 0.8 时,理论计算得到的有效导热系数和实验结果符合得很好,说明该超晶格结构中 GaAs 与 AlAs 之间的界面既不是单纯的镜面边界,也不是单纯的扩散边界,而是二者兼而有之。因为如果是单纯的镜面边界,导热系数的减小少于 15%。图 3.15 结果同时说明扩散散射是超晶格结构有效导热系数减小的主要因素。

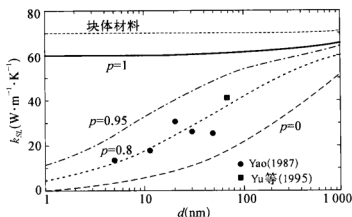


图 3.15 室温下 GaAs/AlAs 超晶格的有效导热系数随厚度的变化情况

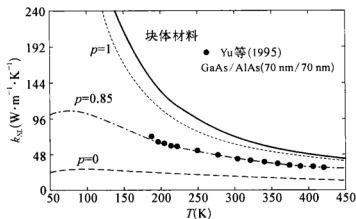


图 3.16 GaAs/AlAs 超晶格的有效导热系数随温度的变化情况

GaAs/AlAs 超晶格的有效导热系数随温度的变化情况示于图 3.16, 超晶格结构有效导热系数明显低于体材料的相应值。当镜面系数 p 等于 0.85 时, 理论计算得到的有效导热系数和实验结果符合得很好, 与图 3.15 的情况类似, 超晶格结构有效导热系数减小主要是由于扩散散射造成的。另一方面超晶格结构有效导热系数随温度变化和块体材料相比较为缓慢。

3.3 稳态测试方法

测量块状固体材料导热系数的方法按热流状态可分类为稳态法和非稳态法, 按是否用已知导热系数的参照样品, 又可分为绝对法和比较

法^[58],薄膜的导热系数测试技术也是由这些方法发展而来,3.3节和3.4节将分别就薄膜的导热系数测试技术中的稳态法和非稳态法进行说明。

稳态法是在试样达到热稳定后,通过测量流过试样的热量、温度梯度等确定试样材料的导热系数,常用一维热流加热,其基本方程式为

$$k = \left| \frac{q}{(dT/dx)} \right| \quad (3-39)$$

3.3.1 悬膜法

在大部分实验中,被测薄膜往往沉积在衬底上,衬底的存在,势必对载流子的输运造成影响,进而影响输运性质的测试结果,尤其对于纳米尺度薄膜,衬底的影响更为显著。对于金属纳米薄膜,导热系数的实验结果鲜见报道。有研究者认为,金属薄膜的导热系数可以通过测量其电导率,再利用 Wiedemann-Franz 定律来确定^[14, 18]。这一处理方法对微米尺度金属薄膜基本适用,但是对于纳米尺度金属薄膜,需要对导热系数和电导率分别进行测试。基于以上考虑,Zhang 和 Xie 等人^[59~61]研发出悬膜测试技术,对自由悬架的金属纳米薄膜的热学和电学性能进行了实验研究。

Zhang 等人利用微制造技术,在硅基片上制备按测试需求设计的自由悬架金属纳米薄膜及附属结构。图 3.17 是纳米膜的制备过程示意图。以 1 cm×1 cm 的单晶硅片为衬底,首先通过热氧化方法在硅片上生成一

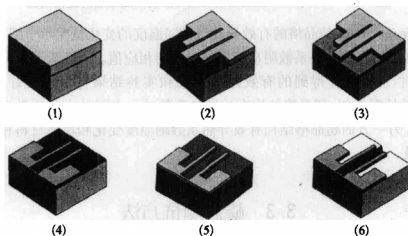


图 3.17 纳米膜制备过程示意图

层厚度为 180 nm 的 SiO_2 ；再利用旋涂技术在 SiO_2 表面涂上一层厚度为 320 nm 的刻蚀阻挡层；然后采用电子束刻蚀技术在刻蚀阻挡层上直接刻出设计的图案；接下来利用电子束物理气相沉积 (EBPVD) 方法，分别沉积厚度范围为 28~40 nm 的铂金属薄膜；最后经过腐蚀工艺，获得待测纳米薄膜。

利用扫描电镜 (SEM) 测量纳米薄膜的长度和宽度，厚度由椭圆偏振仪测定。Zhang 等人制备了多个纳米薄膜样品，用于不同的测试实验，其厚度范围为 28~40 nm，宽度范围是 260~601 nm，长度范围是 5.3~5.7 μm 。利用四点法测量纳米薄膜的电阻，其测试电路示于图 3.18。测量时，硅片及其上的纳米薄膜置于可以精确设定温度的恒温槽内，根据所测得的不同温度下的电阻 R 结合纳米薄膜的几何参数计算出不同温度下的电导率 σ 。电阻温度系数 β 由下式计算

$$\beta = \frac{R - R_0}{R_0(T - T_0)} \quad (3-40)$$

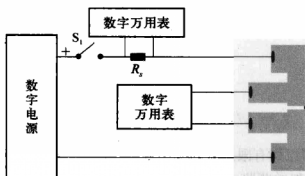


图 3.18 测试回路示意图

其中 R_0 是温度 T_0 下的电阻。图 3.19 是纳米膜结构图，右边部分是实验测试用纳米薄膜悬架部分的 SEM 图。

热学性能测量采用电学性能测量相同的回路。初始时，纳米薄膜及其连接部分均处于平衡温度 T_0 ；测量时，在纳米薄膜内通以电流，由产生的焦耳热达到均匀加热的目的，同时该纳米薄膜本身也充当电阻温度计。通过测量电流 I 和电压 V ，可以计算出在加热功率

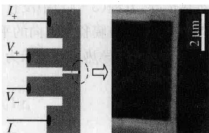


图 3.19 纳米膜结构示意图和悬架部分 SEM 图

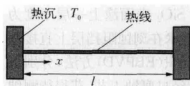


图 3.20 纳米薄膜传热模型

$q(q = IV)$ 下, 纳米薄膜的电阻 $R(R = V/I)$ 。纳米薄膜通以电流时, 处于一维传热状态, 物理模型可用图 3.20 表示, 其传热无量纲方程由下式表示:

$$\frac{\partial \theta}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} - 2\eta Bi \theta + 1 \quad (3-41)$$

其中 $\theta = (T - T_0)/(q_0 r_h^2/k)$ 为无量纲温升, $Fo = \frac{at}{r_h^2}$ 为傅立叶数, $r_h = \sqrt{(wd)/\pi}$ 为特征半径, $Bi = hr_h/k$ 是 Biot 数, $\eta = (w+d)/\pi r_h$ 是形状因子, $X = x/r_h$ 是无量纲长度。在无量纲化中用到的 k 是导热系数, a 是热扩散率, l, w 和 d 分别为纳米薄膜的长度、宽度和厚度, q_0 是单位体积内产生的焦耳热, h 是自然对流系数。由于实验在室温下进行, 辐射传热忽略不计。初始条件为

$$Fo = 0, \quad \theta = 0 \quad (3-42)$$

边界条件为

$$X = 0, \quad \theta = 0 \quad (3-43a)$$

$$\text{和} \quad X = L/2 (L/2 = l/(2r_h)), \quad \partial \theta / \partial X = 0 \quad (3-43b)$$

方程(3-41)可以用有限差分的方法求解。计算结果显示, 对于特征半径为 80 nm 的悬架铂薄膜, 加热开始 4 μ s 后, 即可达到稳态(见图 3.21)。因此, 如果在真空中进行实验, 自然对流不存在, 纳米膜内传热是一维稳态热传导, 方程(3-41)中没有对流项和非稳态项。这时方程的解析解可以求出, 纳米薄膜长度方向的平均温升(ΔT_V) 可以用加热功率 q 、纳米薄膜几何尺寸和导热系数表示为

$$\Delta T_V = \frac{q}{k} \times \frac{l}{12wd} \quad (3-44)$$

因此纳米薄膜的导热系数可由下式求得:

$$k = \frac{q}{\Delta T_V} \times \frac{l}{12wd} \quad (3-45)$$

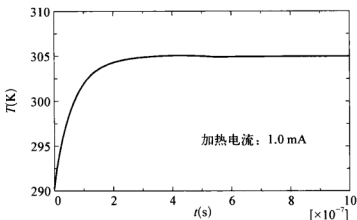


图 3.21 特征半径为 80 nm 的悬架铂薄膜的加热温升图

当实验中确定了纳米薄膜的导热系数,如果测定不同气压下纳米膜的温升 ΔT_V ,则可以用数值方法求解带有对流项的方程(3-41),进一步求出对流换热系数。

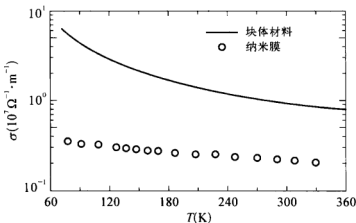


图 3.22 纳米薄膜电阻随温度变化的情况

纳米薄膜电导率和温度之间的关系示于图 3.22。测量时,在纳米薄膜内通以 7 mA 的微小电流,这时产生的功率仅为 8.9×10^{-9} W,在真空中引起纳米薄膜的温升小于 0.008 5 K,因此可以认为所测得的电阻就是在环境温度下的电阻。

图 3.23 所示为纳米薄膜在不同温度下的电阻温度系数测定值。结果表明,纳米薄膜的电阻温度系数比其相应的块体材料的一半还要小,铂金属是常用的热敏电阻材料,其电阻温度系数在室温下约为

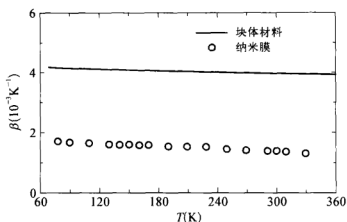


图 3.23 纳米薄膜电阻温度系数随温度变化的情况

0.0039 K^{-1} , 而所有测量得到的纳米薄膜的电阻温度系数值仅仅接近 0.0015 K^{-1} 。

给纳米薄膜通以不同的加热电流, 那么温升也就不一样, 由测得的不同电阻, 根据下式可以计算出温升

$$\Delta T_v = \frac{R - R_0}{R_0 \beta} \quad (3-46)$$

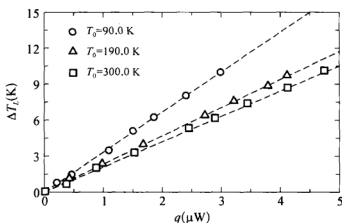


图 3.24 不同温度下纳米薄膜温升和加热功率之间的关系

图 3.24 表示了不同温度下纳米薄膜温升和加热功率之间的关系, 测量实验在真空中进行。由于不同温度下, 纳米薄膜的导热系数不同, 因此温升随加热功率变化的斜率不同, 利用最小二乘法计算出 ΔT_v 和

q 之间线性关系的斜率, 即 $\Delta T_V/q$, 根据式 (3-45), 可以计算得到导热系数。

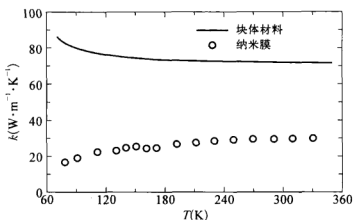


图 3.25 纳米膜导热系数随温度变化的情况

图 3.25 给出的是纳米薄膜导热系数随温度变化的情况。很明显, 纳米薄膜导热系数 k_{nano} 与块体材料导热系数 k_{bulk} 有以下两点不同, 首先, k_{bulk} 在实验温度范围内随温度的增加而减小, 而 k_{nano} 却随温度的增加而增加, 表现出非晶态的导热系数行为; 再者, k_{nano} 远小于 k_{bulk} , 比如在室温下, k_{bulk} 为 $71.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 k_{nano} 的测量值仅为 $29.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 小于块体材料相应值的一半, 说明纳米薄膜导热行为表现出明显的特异性。

电压、电流、温度, 还有几何尺寸的测定误差均可能导致最终导热系数的测定误差。经误差分析, 悬膜法中导热系数的测量误差小于 $\pm 5\%$ 。结构缺陷、表面散射、晶界散射、尺度效应和制备方法等因素都可能使得纳米薄膜的导热系数变小。在目前条件下, 很难确定哪种因素起决定作用, 因此所测定的导热系数和尺度的依赖关系还需要进一步的实验, 如更细致的微结构分析来确定。

不同气压条件下纳米薄膜温升和加热功率之间的关系示于图 3.26, 实验在室温下进行。很明显, 在相同加热条件下, 处于大气环境中的纳米薄膜的温升远小于真空环境中的纳米薄膜, 说明自然对流的影响是很明显的。常温常压下五个纳米薄膜对流换热系数测定值示于图 3.27。图中实线表示细长水平金属丝自然对流换热系数的测定值^[62]; 破折线表示小球周围对流换热系数值^[63]; 点划线是测量值的线性拟合。纳米薄膜的对流换热系数远大于相似形状的微米尺度细丝, 但比极限情况小球的对



流换热系数小。测得的对流换热系数随尺度的增加略有减小,这和水平细丝的趋势相同。

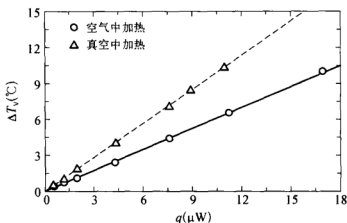


图 3.26 不同气压条件下纳米薄膜温升和加热功率之间的关系

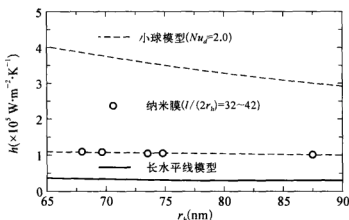


图 3.27 常温常压下纳米薄膜对流换热系数和等效半径之间的关系

图 3.28 是两个纳米薄膜在 1×10^{-2} Pa 到 1 atm 气压范围内的对流换热系数。结果显示,这两个纳米薄膜的对流换热系数非常接近;随气压降低,对流换热系数减小。在不同的气压范围内,对流换热系数和气压关系的斜率不同:当气压大于 10^3 Pa 时,对流换热系数随气压下降的斜率很大;在 1 Pa 至 10^3 Pa 气压范围内,随气压减小,对流换热系数变化较为缓慢;当气压小于 1 Pa 时,对流换热系数随气压下降的斜率重新变大。这一结果和毫米或微米尺度的细长条物体对流换热有很大的不同。

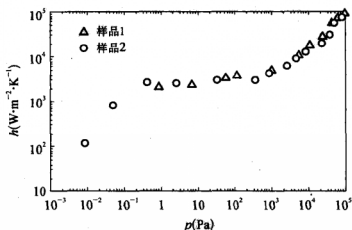


图 3.28 纳米薄膜对流换热系数和环境气压之间的关系

3.3.2 微桥法

Zhang 和 Grigoropoulos 采用微桥法测量自由悬架 h -SiN 薄膜的导热系数^[64]。微桥结构如图 3.29 所示,用微加热器加热单层无衬底薄膜,且用微热敏电阻测量温度变化,从而测得薄膜材料的导热系数。以恒定的直流加热电流通过微加热器,产生稳态热流,热流沿薄膜向四周扩散并在薄膜和硅热沉接触处很快降为零,则薄膜边缘的温度为环境温度 T_0 。由一维热传导方程可求出,薄膜的导热系数为

$$k = \frac{Q}{T_s - T_0} (L - X) \quad (3-47)$$

式中: T_s 为传感器处温度, L 为薄膜边缘位置, X 为传感器位置。该方法简单直接,但要求避免辐射散热的影响,并且加热器、热敏电阻和硅热沉也应与薄膜有很好的接触。

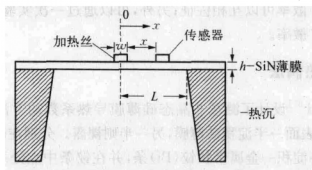


图 3.29 微桥法结构示意图



微桥法同时可以用来测量薄膜的热扩散率。在图 3.29 的加热丝内通以周期为 $\omega/2$ 的正弦电流,在离薄膜中心 x 距离处的温度分布可由下式表示

$$T(x, t) - T_0 = \frac{A}{k} \sqrt{\frac{a}{\omega}} \exp \left[-\sqrt{\frac{\omega}{2a}} x \right] \times \cos \left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2a}} x - \frac{\pi}{4} \right) - \frac{A}{k} (x - L) \quad (3-48)$$

其中 $A = V_0^2 / (8RdL)$, V_0 是施加在加热丝上的电压, R 是加热丝的电阻, d 是薄膜厚度。

式(3-48)描述了当热波沿待测薄膜面方向传播时,会产生相位差 $\Delta\Phi$ 和波幅衰减 amp 。根据式(3-48),二者可表示为

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{\omega}{2a}} x + \frac{\pi}{4} \quad (3-49a)$$

$$amp = \frac{A}{k} \sqrt{\frac{a}{\omega}} \exp \left[-\sqrt{\frac{\omega}{2a}} x \right] \quad (3-49b)$$

可见,当实验测定了离薄膜中心 x 距离处热波的相位差和加热电流频率之间的关系,根据式(3-49a)就可以很方便地求出薄膜的热扩散率 a 。同样,如果已经通过式(3-47)求出了导热系数,也可以根据式(3-49b)求出热扩散率。因此利用微桥法测量薄膜材料导热系数有以下几方面优点:首先,利用一个实验装置可以进行两种测量,即通以稳恒电流或通以周期电流;再者,如果已知导热系数,那么由式(3-49a)和式(3-49b)分别确定的热扩散率可以互相佐证;另外,可以通过一次实验,同时确定导热系数和热扩散率。

3.3.3 双热偶法

Goldsmid^[65]设计了测量非晶态硅薄膜导热系数的方法,如图 3.30 所示,衬底的表面一半淀积硅薄膜,另一半则裸露。分别在薄膜表面和裸露衬底表面各淀积一金属带状铋(Bi)条,并在铋条中点处垂直相交地淀积一带状金属锑(Sb),形成两对热电偶,在图中虚线方框内镀上增强吸

收层。假设衬底的热阻为 R_{mb} , 热电偶节点的热阻为 R_T 。分别把半径为 r_c 的圆盘状激光全部照射在与衬底相接触和与待测样品相接触的热电偶节点上, 两节点温度发生的变化值的比例和热阻的比例相等, 待测薄膜层的导热系数可用下式表示

$$k = \frac{d}{R_T + IR_{mb}(U_T - 1)} \quad (3-50a)$$

$$R_{mb} = \frac{(\pi r_c)}{(4k_{mb})} \quad (3-50b)$$

$$R_T = \frac{d_T}{k_T} \quad (3-50c)$$

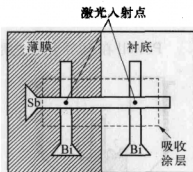


图 3.30 双热电偶法示意图

式中: d 为薄膜厚度; U_T 为温升比; R_{mb} 为衬底热阻; R_T 为热偶节点热阻; r_c 为探针半径; k_{mb} 为衬底材料导热系数; d_T 为热电偶节点厚度; k_T 为热电偶材料的导热系数。

双热电偶法的优点是不需要测量样品吸收的热量, 但必须估计热电偶边界热传导的效果。

3.3.4 双桥法

Swartz 和 Pohl 设计了可测定低温下金属镀层和介电衬底间边界热阻的技术^[66]。Cahill 将该技术用来测量薄膜的导热系数^[67]。其结构如图 3.31 所示, 在薄膜样品表面淀积两条宽度为 $1 \mu\text{m}$ 的长条带状金属丝, 其间距为 $1 \mu\text{m}$, 金属丝既作为加热元件, 同时又是电阻温度计。当电流通过其中一条金属丝时, 丝温度升高, 热流将在薄膜层内扩散, 影响薄膜层内的温度分布。两金属丝可以用来测量与之接触的 A 和 C 处的温度 T_A 和 T_C , 根据半无限大边界导热模型可以求得 B 处温度 T_B 。待测薄膜材料的有效导热系数可表示为

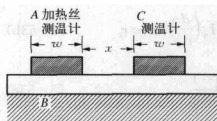


图 3.31 双桥法示意图

$$k_{eff} = \frac{Qd}{wl(T_A - T_B)} \quad (3-51)$$

其中: k_{eff} 为有效导热系数; d 为薄膜厚度; w 为金属丝宽度; l 为丝长度。

Schaff^[68]、Goodson^[69]、Brotzen^[70]等研究者采用类似的技术测量了 SiO_2 薄膜层的导热系数,对于 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.03 \mu\text{m}$ 厚的薄膜,测量相对误差分别小于 12 % 和 20 %,可见,测量很薄的薄膜,此技术值得注意。

3.3.5 比较法

Powell 在 1957 年首先提出一种操作方便、设备简单、能快速测量固体导热系数的热比较器法^[71],并不断对其发展完善^[72]。这种方法也可以用来测量无机薄膜的导热系数,其基本结构如图 3.32 所示。测试时,把已知导热系数为 k_1 的铜管探针通过加热器加热到温度 T_1 (T_1 高于待测薄膜表面 $15 \sim 20^\circ\text{C}$),再把它与薄膜表面接触,探针的温度将很快降到中间温度 T ,即 $T_1 > T > T_2$,则计算待测薄膜样品导热系数的表达式为

图 3.32 比较器法示意图

- 1—铜块外壳 2—锥形康铜块
3—外壳加热器 4—康铜管探针
5、6—测温热偶 7—铬-康铜热偶
8—螺钉

$$k = k_1 \frac{T_1 - T}{T - T_2} \quad (3-52)$$

根据探针对已知导热系数的参比样品的标定,可以求出待测样品的导热系数。Lambropoulos 等人^[73]分析了用比较法测量薄膜导热系数的结果。在分析中,把薄膜、衬底和薄膜与衬底的结合部看作是一个半无限大的整体,显导热系数 k_{app} 可以用热比较法直接求得,而薄膜的有效导热系数可由下式求出

$$k_{eff} = \frac{4d}{\pi r_c} \left(\frac{1}{k_{app}} - \frac{1}{k_{sub.}} \right)^{-1}, d \ll r_c \quad (3-53a)$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{eff}} - \frac{8}{\pi k_{eff}} \sum_{n=1}^{\infty} \vartheta^n I_n \left(\frac{d}{r_c} \right), d \approx r_c \quad (3-53b)$$

$$\vartheta = \frac{(k_{eff}/k_s) - 1}{(k_{eff}/k_s) + 1} \quad (3-53c)$$

式中:

k_{app} 为显导热系数; k_{sub} 为衬底导热系数。

该方法的缺点是: ① 测试本身要求探针和待测样品接触很好, 薄膜层往往很薄, 若接触压力过大, 有可能破坏薄膜表面, 引起误差; ② 要使上述求得的 k_{eff} 的表达式成立, 样品整体要满足半无限大空间的要求, 这就需要衬底足够大, 以致可以把它看作一个热沉; ③ 当薄膜和衬底二者的导热系数相近时, 上式是用来计算薄膜层有效导热系数的表达式。

前面介绍了几种常见的用于测量自由悬架或附着在衬底上的薄膜材料的热传导性质的稳态测试方法, 读者对稳态测试方法的设计思路和实验技巧应该有所把握。实际上, 还有研究者发展出其他多种稳态方法以实现薄膜材料热传导性质的测量, 感兴趣读者可以进一步参考 Goodson^[1]、Cahill^[3]、Mimira^[74]等人的综述文章。

3.4 非稳态测试方法

非稳态法是利用非稳态导热微分方程式, 测量温度随时间变化的关系, 从而计算出薄膜层的热扩散率, 进而利用导热系数、比热和热扩散率三者之间的关系求出导热系数; 在有些情况下, 非稳态法也可以直接确定导热系数。

3.4.1 激光闪光法

激光闪光法是一种非稳态测试方法, 1961 年 Parker 等人^[75]提出利用该方法可测量热扩散率, 并研制成功测试装置。经过四十多年的发展, 该方法已经成为测量材料热物性方法中发展最成熟、应用最广泛和最受欢迎的方法。闪光法的主要优点有:

- (1) 测试的材料种类广泛: 包括铜在内的各种金属及合金、陶瓷、单晶体、半导体材料和液态金属等;
- (2) 测试的温度范围宽广: 从液氮温度到 2 700℃ 左右;
- (3) 试样尺寸很小: 直径约为 10 mm, 厚度约为 1~2.5 mm;
- (4) 测试速度快: 达到试验温度后, 测试数据需要时间只需几秒钟;
- (5) 测试功能强: 测试方法经适当设计后, 能同时获得热扩散率、比热和导热系数三个物理量。与其他非稳态法类似, 闪光法的物理基础是导热微分方程, 结合特定的边界条件, 得到包含有 k 和 a 的表



达式。

闪光法的物理模型,是在一个四周绝缘的薄圆片试样的正面,照射一个垂直于试样正面的均匀的激光脉冲,测出在一维的热流条件下试样背面的温升曲线,进而求出热扩散率。

设试样厚度为 d 的四周绝热的圆片,片内任意点 x 在开始时的温度分布为 $T(x, 0)$,若试样正面在瞬间吸收一脉冲热量,则在任何时间 t 的温度分布 $T(x, t)$ 应为

$$T(x, t) = \frac{1}{d} \int_0^d T(x, 0) dx + \frac{2}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{d^2}\right) \times \cos\left(\frac{n \pi x}{d}\right) \int_0^d T(x, 0) \cos\left(\frac{n \pi x}{d}\right) dx \quad (3-54)$$

其中, T 为温升,即试样温度相对于初始温度的增加量。当试样均匀吸收激光脉冲的瞬时,即 $t = t_0$ ($t_0 \rightarrow 0$) 时,在试样正面 $x=0$ 到离正面距离为 x 的任意点温度为

$$T(x, t_0) = \frac{q}{\rho c_p d_\mu} \quad 0 < x < d_\mu \quad (3-55a)$$

$$T(x, t_0) \rightarrow 0 \quad d_\mu < x < d \quad (3-55b)$$

其中 d_μ 是激光的穿透距离, q 为单位面积上试样吸收的平均激光脉冲能量, ρ 为试样的体积密度, c_p 为试样的比热。如果定义无量纲温升 $\theta(t) = [T(t) - T(0)]/[Q/(\rho c_p L)]$, 则 $\theta(t)$ 可表示为

$$\theta(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{d^2}\right) \quad (3-56)$$

厚度为 d 、热扩散率为 a 的样品在脉冲激光照射后,无量纲温升 θ 和无量纲时间 $(at)/d^2$ 之间关系示于图 3.33。由图得出,在 $\theta(t) = 1/2$ 处, $(\pi^2 at)/d^2 = 1.38$, 因此待测样品的热扩散系数表达式为

$$a = \frac{1.38 d^2}{\pi^2 t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.139 d^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (3-57)$$

其中 $t_{\frac{1}{2}}$ 为温升达到最大温升一半时的加热时间。从上式可以看出对于

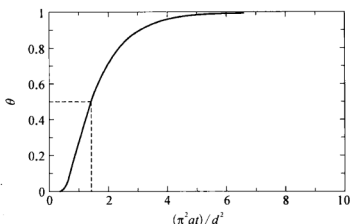


图 3.33 无量纲温升和无量纲时间之间的关系图

一种确定材料, α 值确定后, $t_{1/2}$ 和样品的厚度平方成反比。比如对于厚度为几个毫米的氧化铝样品, $t_{1/2}$ 在几百毫秒的量级, 而对于厚度为几十微米的氧化铝薄膜, $t_{1/2}$ 在几十微秒的量级。对于金属薄膜材料, $t_{1/2}$ 将会处于数个微秒甚至更短的量级。可见, 如果采用激光闪光法测量薄膜材料的热扩散率, 就需要脉宽短的脉冲激光源和采集速率快的探测器。

中国科学院上海硅酸盐研究所奚同庚等在国内最早建立了用于测量体材料热扩散率的激光热导仪^[76], 本书作者课题组在中科院仪器创新基金的资助下, 自主建立了一套纳秒激光热导仪, 该设备可用来测量微米乃至亚微米厚度的薄膜的热扩散率, 其测试装置原理示于图 3.34^[77]。所选用的激光源为美国 Continuum 公司生产的 Surelite I-10 型 Q 开关激光器, 其激光脉宽 5~7 ns, 最大功率 450 mJ; 所选用的探测器为美国 Infrared 公司生产的 MCT-13-0.5 PV 型红外探测器, 其响应时间达 10 ns; 所选用的数据采集系统为美国 Tektronic 公司生产的 TDS3032B 数字式示波器, 其采集速率可达 300 MHz, 2.5 GS/s。

测量时, 薄膜样品被固定在一温度可控的炉管内, 薄膜平面垂直于激光照射方向, 薄膜样品直径约为 10 mm, 激光光斑大小约为 7 mm。虽然炉子的温度可以在液氮温度至 800 °C 之间设定, 但是红外探测器的工作温度范围是 -60~300 °C 之间, 所以该纳秒激光热导仪可用于测量 -60~300 °C 温度范围内薄膜材料的热扩散率。与测量体材料不同, 由于薄膜样品厚度很小, 一维热传导数学模型得到很好满足, 因此没有必要对薄膜的周边进行绝热。

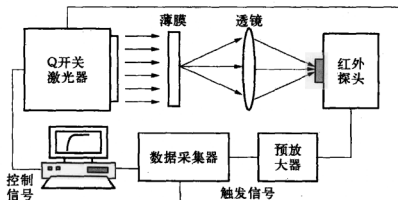


图 3.34 纳秒激光热导仪测试装置原理示意图

图 3.35 是厚度为 $44\text{ }\mu\text{m}$ 镍(Ni)片样品在脉冲激光照射后,实测背面温升随时间的关系。图中结果表明,实测值和理论计算值吻合得非常好,因此通过式(3-57)计算 Ni 片得到热扩散率是合理的。

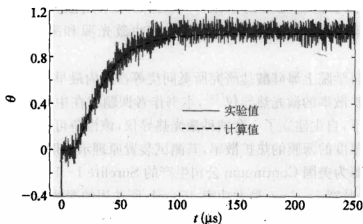


图 3.35 实测温升和时间关系图

厚度为 $44\text{ }\mu\text{m}$ 镍(Ni)片样品热扩散率的实测结果和 TPRC 推荐值^[78]的比较示于图 3.36。对于 $44\text{ }\mu\text{m}$ 厚的金属片,尺度效应仍未显现,测试值和推荐值较好地吻合。图中可以看出实测值普遍略低于推荐值,笔者认为其主要原因在于 Ni 片表面的氧化层增加了传导热阻,因为实验时,为增加 Ni 表面对激光的吸收和红外发射,通过热氧化使 Ni 片表面产生一层氧化膜。

阳极氧化膜在热管理领域有着重要的应用价值,其热物理性质是热

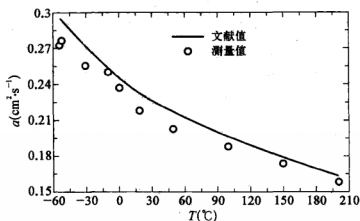


图 3.36 厚度为 44 μm 的 Ni 片的热扩散率和温度的关系

设计必不可少的关键参数。笔者利用纳秒激光热导仪测量了在厚度为 50 μm 的铝片上通过阳极氧化生长的薄膜的热扩散率。图 3.37 示出了测得的热扩散率和厚度的关系，图中内插部分是扫描电镜图，阳极氧化膜的热扩散率是通过双层膜模型^[79]计算得到的。图中结果表明，随厚度减小，阳极氧化膜的热扩散率明显减小，表现出尺度依赖性。

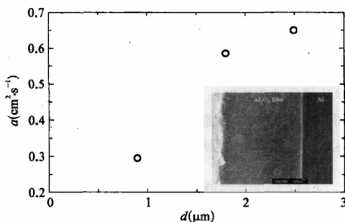


图 3.37 阳极氧化铝薄膜热扩散率和厚度的关系

碳纳米管(CNT)阵列是一种非常有潜力的热界面材料(TIM)，当前国际上开展了大量相关研究。Xie 等人^[80]采用纳秒激光热导仪研究了采用热气相沉积(CVD)方法制备的 CNT 阵列的热传导性质，该 CNT 阵列厚度约为 20 μm ，生长在玻璃片上，以一层厚度为 70 nm 的 Ni 膜为催化剂，CNT 平均直径为 60 nm。

图 3.38 示出了所测得的 CNT 阵列的热扩散率随温度的变化的关系。



由图可见,在 $-55\sim 70^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,热扩散率随温度的升高略有增加;在 $75\sim 200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,热扩散率随温度的升高基本不变;同时该 CNT 阵列的热扩散率非常大,比如在室温下,该 CNT 阵列的热扩散率为 $4.6\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,比公认的热良导体金属铜还要大约两倍。铜在室温下的热扩散率为 $1.2\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,因此 CNT 阵列具有非常好的热输运能力。

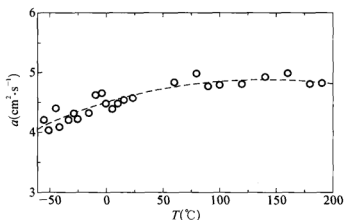


图 3.38 CNT 阵列的热扩散率随温度的变化图

3.4.2 周期热流法

Hatta 等利用周期激光作为加热源照射在厚度为 d 的待测薄膜上,根据薄膜内热波的波长来确定薄膜的导热系数^[81],其测试原理示于图 3.39,薄膜样品部分被盖板遮住,使之不受激光照射,在离盖板边缘 x 处布上一对热电偶。假设加热热流为 $Q = Q_0 \exp(i\alpha x)$,求解一维瞬态热传导方程,可得到在热电偶处的温度变化为

$$T(x) = \frac{Q_0}{2\alpha C_p d} \exp\left[-Wx - i\left(Wx + \frac{\pi}{2}\right)\right] \quad (3-58)$$

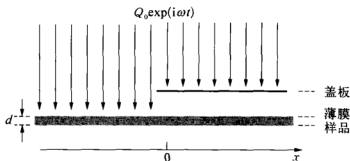


图 3.39 周期热流法测试原理示意图

其中 $W = \sqrt{\omega/2a}$ 。式(3-58)表明 $T(x)$ 的幅度和相位随距离 x 和加热频率 ω 变化, 可以通过两种方法来确定热扩散率, 第一种方法是通过给定 ω , 测量幅度和相位随距离 x 变化的关系; 第二种方法是通过确定位置, 测量幅度和相位随频率 ω 变化关系。与幅度相关的表达式为

$$a = \frac{\omega}{2 \left[\frac{d \ln |T(x)|}{dx} \right]^2} \quad (3-59)$$

与相位相关的表达式为

$$a = \frac{\omega}{2 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2} \quad (3-60)$$

其中 φ 是式(3-58)中的相位项。

Hatta 等测量的薄膜厚度范围为 $50 \sim 300 \mu\text{m}$, 所使用的加热频率取 $1 \sim 25 \text{ Hz}$ 。为了消除热电偶对薄膜内温度分布的影响, Visser 等采用红外热像技术测量薄膜温度^[82]。

Chen 等^[83]设计了一种能测量平行和垂直于薄膜两个方向导热系数的方法, 在测量平行方向导热系数时所用的方法是从 Hatta 的 AC 量热法^[81]发展而来, 主要在数据采集处理方面做了改进。测量垂直于薄膜层方向导热系数的装置如图 3.40 所示, 在待测薄膜层样品表面上淀积一厚度为 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 的金膜作为测温传感器, 热流扩散通过这一传感器膜的时间量级为 ns, 远小于热流通过薄膜层的时间量级。当 $Q = Q_0 \sin(\omega t)$ 的加热激光照射在待测样品膜上, 求解一维瞬态热传导方程, 传感器处温度的表达式为

$$T(d) = \frac{2Q_0}{nk} \frac{\exp(-nd)}{\left(1 + \frac{h}{nk}\right)^2 - \left(1 - \frac{h}{nk}\right)^2 \exp(-2nd)} \quad (3-61)$$

式中 $n = (\omega/2a)^{\frac{1}{2}}(1+i)$, h 是由于自然对流产生的与环境之间的有效换热系数, k 为导热系数。在垂直方向, nk 的量级为 $10^{-6} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 远大于 h , 因此式(2-61)可简化为

$$T(d) = \frac{2Q_0}{nk} \frac{\exp(-nd)}{1 - \exp(-2nd)} \quad (3-62)$$

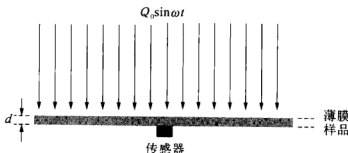


图3.40 测量垂直方向热扩散率的周期热流法测试原理示意图

从而得到加热源和薄膜背面温度的相位差为

$$\varphi = \frac{\pi}{4} + \frac{Y}{2} + \arctan \left[\frac{\exp(-Y) \sin(Y)}{1 - \exp(-Y) \cos(Y)} \right] \quad (3-63)$$

其中 $Y = 2d(\omega/2\alpha)^{1/2}$ 。当测量不同频率下的相位差,可以通过作图拟合得到薄膜垂直方向的热扩散率。Chen 等^[18]利用此法测量分子束外延法(MBE)生长的单晶 GaAs/AlGaAs 薄膜结构的热扩散率,结果比相应的块状材料的热扩散率小 5~7 倍。

3.4.3 3ω 法

对于厚度大于 10 μm 的薄层, Cahill 和 Phol 设计了一种所谓“3ω”技术的交流加热测试方法^[84]。其测试布置如图 3.41 所示,在待测样品的表面上蒸发一条带有四个突出弯圈的金属线,同样该金属线既是加热元件,又是电阻温度计。当频率为 ω 的交变电流通过金属线时,会产生一个频率为 2ω 的温度波向薄膜层扩散,该温度波的波幅为^[85]

$$\Delta T = \frac{Q}{\pi k} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\zeta l)}{(\zeta l)^2 (\zeta^2 + d_Q^2)} d\zeta \quad (3-64)$$

式中 Q 是单位长度上施加的热流, 2l 是加热丝的宽度, d_Q 是该温度波的波长,

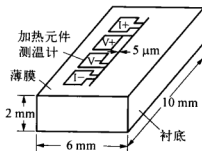


图 3.41 “3ω”技术测试装置示意图

即穿透深度,其表达式为

$$d_Q = \left(\frac{a}{2\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-65a)$$

式(2-64)中 ΔT 的实部为

$$\Delta T = \frac{Q}{\pi k} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{k}{\rho c_p l^2} \right) - \frac{1}{2} \ln(2\omega) + C_{3\omega} \right] \quad (3-65b)$$

式(2-65b)中 $C_{3\omega}$ 是 3ω 法的常数,其值接近于 0.923,但一般情况下需要对实验数据进行拟合得到。由式(3-65b)可以看出,通过实验测得 ΔT 和 ω 的关系,对 ΔT 和 $\ln \omega$ 的关系作图,求出斜率,就可以得到导热系数。加热元件的温度振幅 ΔT 与薄膜层的导热系数和角频率 ω^{-1} 的对数成反比,所以测量了温度振幅随频率变化的关系,可以直接求出导热系数。这种方法的优点是不受辐射热损的影响,但要求穿透深度 d_Q 要小于薄膜层的厚度 d ,而 d_Q 与频率 ω 的平方根成反比,故薄膜厚度很小时,需要很高的频率,这其实是一种准稳态方法,一般可用来测厚度大于 $10 \mu\text{m}$ 的薄膜或块状固体材料。当然如果加热源和采集仪器足够快,理论上“ 3ω ”技术可以用来测量非常薄的薄膜材料的导热系数。目前“ 3ω ”技术已经发展成为一种常用的薄膜材料热物性测试技术^[86]。

3.4.4 皮秒/飞秒激光泵浦-探测法

金属材料温度发生变化时,其表面的反射率随之改变,当温度变化量较小时,反射率的变化和温度成正比,根据这一关系,可以通过测量金属材料表面反射率的变化来确定表面区域的温度变化,进而求得热物理性质。

激光泵浦-探测法(pump-probe)是近 20 年发展起来的一种测量方法,特别是近年来随着皮秒、飞秒激光器的开发和商业化,使得皮秒/飞秒泵浦-探测技术成为一种极具潜力的热物性测试技术^[87~89]。皮秒/飞秒泵浦-探测技术探测对象为纳米尺度薄膜的热物性以及材料热载体电子-声子的相互作用,探测对象的时间尺度为皮秒($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$)或飞秒($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$),空间尺度为几十到几百纳米,现有的接触式和非接触式探测方法均无法满足要求,因此,一般采用难度高的非接触式光学探测技术方案,即利用技术含量很高的飞秒激光泵浦-探测无损探测方法。

飞秒激光泵浦-探测法的物理模型,就是在—层纳米尺度的薄膜表面

上,照射一个极短激光脉冲(脉冲宽度小于 200 fs),纳米薄膜表面吸收激光能量引起温度升高,温升的变化规律和薄膜及衬底的热物理性质密切相关,通过探测该极短脉冲作用下薄膜温升随时间的变化,可以确定出薄膜及衬底的热物理性质。在较小的温升条件下(小于 10 K),薄膜表面的

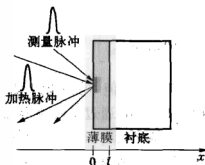


图 3.42 激光泵浦-探测法的物理模型示意图

反射率和温度变化成正比,因此可以通过照射另外一束能量较小(不影响薄膜表面温度变化规律)的激光在受加热区域,测量该束激光的反射光的能量来确定反射率随时间的变化,以计算温度随时间的变化。故而,像飞秒激光泵浦-探测这类测试方法又称为瞬态热反射率(transient thermoreflectance)技术,其原理如图 3.42 所示。

飞秒激光探测纳米薄膜热物性和表面热过程系统的框图见图 3.43^[90],该系统由五大主要部分组成:(1)飞秒激光器;(2)加热光路;(3)探测光路;(4)数据采集部分;(5)控制 and 数据处理部分。飞秒激光器是测试系统的最关键部分,该飞秒激光器产生的脉冲宽度应小于 200 fs,其波长可调,使之和被测纳米膜对应,达到最优的测试结果。

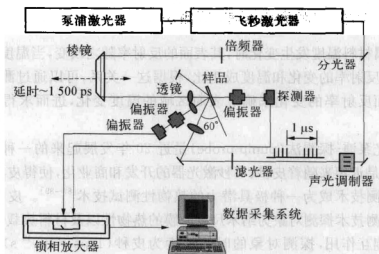


图 3.43 飞秒激光泵浦-探测法的装置框图

由飞秒激光器射出的极短脉冲,经分光后,能量较强的作为加热光,能量较弱的作为探测光。加热光经过声光调制器调制后,射出的光的强

度按调制的频率变化,调制的频率和幅度通过信号发生器控制,调制后的加热光经由机械延时装置后照射在纳米膜上,对纳米膜进行加热。受加热的纳米膜温度升高,其反射率发生与温度成正比的变化,通过改变机械延时装置上两面反射镜的位置,调节加热光和探测光的光程差,实现对不同时间延迟后纳米膜反射率的探测,即实现不同时间延迟后纳米膜温度升高值的探测。采用差分探测光路,光电探测器有两个光信号输入口,作为探测光的激光脉冲经再次分光后,一束作为参考光,直接照射到探测器其中一个信号入口,另一束照射在被加热的纳米膜上。由于探测光能量远小于加热光,因此探测光将不会对纳米膜的温升产生影响,照射在纳米膜上的探测光经纳米膜反射后,照射到探测器的另一个信号入口,在加热光被隔挡的条件下,调节参考光和反射光的能量,使探测器的初始输出信号为零。在加热光照射纳米膜的条件下,探测到的信号将是纳米膜因温度变化引起反射率变化而产生的信号差,实现差分探测。由于加热光的频率和幅度经过调制,因此纳米薄膜温度和热反射率的变化将按相应的频率变化,锁相放大器将采集光电探测器产生的信号。集成化的程序将对整个探测系统的操作进行运控,实现自动化控制样品温度、步进移动延时信号采集、曲线拟合、参数优化。

纳米薄膜吸收飞秒激光脉冲能量后,内部将发生三个热量输运过程,图 3.44 示意性地表示了纳米薄膜被超短激光照射后的热物理过程。首先纳米膜表面的电子吸收光能后,电子温度迅速升高,在几个 ps 时间内,通过电子-声子的相互碰撞作用,热量从电子向声子传递,达到电子与声子间的热平衡,升高纳米膜表层温度,这一过程如图 3.44 中的 A 段,该过程可以用双温度模型来描述,具体形式如下

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k_e(T_e, T_l) \frac{\partial T_e}{\partial x} \right] - G(T_e - T_l) + S(x, t) \quad (3-66a)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l) \quad (3-66b)$$

式中 C_e 和 C_l 分别为电子热容和声子热容, T_e 和 T_l 分别为电子温度和声子温度, G 为电子-声子耦合因子, S 为激光能量分布, $k_e(T_e, T_l)$ 是有效电子导热系数。

纳米膜的表面温度可以通过温度和反射率的关系式求得,其表达



式为

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R}(a\Delta T_e + b\Delta T_l) \quad (3-67)$$

式中 R 为反射率, a 和 b 为常数, 与纳米薄膜材料有关。

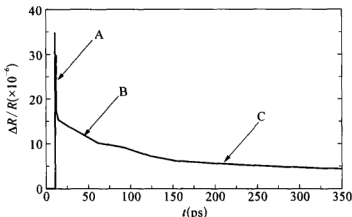


图 3.44 超短激光照射纳米薄膜后的热物理过程

其次, 通过声子传递, 热量向纳米薄膜内部扩散, 在几十个 ps 时间内, 热量在几十纳米的区域内扩散, 这一过程如图 3.44 中的 B 段, 该过程可以用热扩散方程来描述, 具体形式如下

$$\frac{1}{a_l} \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla^2 T_l \quad (3-68)$$

式中 a_l 为热扩散率。

最后, 在更长时间内, 即几百 ps 甚至几 ns 时间内, 热量在离纳米膜表面更远处扩散, 通过界面, 进入衬底、多层膜或超晶格, 该过程如图 3.44 中的 C 段, 可以用热扩散方程来描述, 具体形式与式 (3-68) 类似。通过解析不同时间区域内的测量数据, 可以确定纳米薄膜热物性和材料表面的热过程。

3.4.5 扫描热显微法

扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 的发明, 极大地促成了一系列新型显微镜的发展。这类显微镜一般通称扫描探针显微镜 (SPM)。SPM 能够探测纳米空间范围内的物体形貌及其他物理量^[91, 92]。Nonnenmacher 和 Wickramasinghe 首先采用原子力显微镜测量

薄膜表面导热系数的相对变化^[93]。测试时,原子力显微镜的探测头探针和样品表面之间保持恒定的作用力并可以控制在原子量级,一束激光投射到探测头,使之温度升高。热流顺着探针流向薄膜层表面,使得探针的温度降低。探针温度降低量与探针接触处的样品导热系数直接相关。假设探测头探针温度变化与它和薄膜层表面的接触势能成线性关系,接触势能可以根据 Nonnenmacher 等提出的用 AFM 的方法测定^[94],从而推导出温度变化 T_j , 结合接触半径 r_a 和激光热流 Q , 可以计算出探测头探针附近薄膜材料的导热系数,即

$$k = \frac{2Q}{\pi T_j r_a} \quad (3-69)$$

通过对原子力显微镜的发展, Majumdar 等人发明出一种可以研究几十到几百纳米尺度范围温度分布的仪器,即扫描热显微镜 (SThM)^[95]。其工作原理表示在图 3.45 中^[96]。在与样品固体表面临近的扫描探针处安装一灵敏度极高的温度传感元件,扫描探针和样品表面之间的传热将改变探针的温度。通过探针在样品表面的扫描,可以得到探针/样品之间传热的空间分布情况。当样品和探针达到热平衡时,可以求出样品表面温度的空间分布,因此如果知道热流,就可以求出热物性。SThM 的空间分辨率主要由三方面决定:

- (1) 探针的尖锐程度;
- (2) 探针/样品之间的传热机制;
- (3) 探测器的热设计。

用扫描热显微镜测量和判定微小区域的热导性质时的热网络见图 3.45 右下角。 R_c 是温度传感器到探针的热阻, 主要由构成悬臂梁的材料和几何情况所决定; R_t 是探针与样品之间的总热阻, 由以下一些环节构成: 气体导热的热阻, 探针与样品间的水蒸气膜 (因湿度和表面张力引起) 的热阻, 固体之间的接触热阻, 探针与样品间对流换热热阻和辐射热阻, 这些热阻中水蒸气膜热阻和固体导热热阻较小,

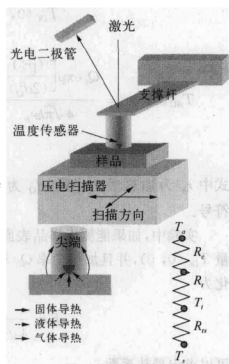


图 3.45 SThM 工作原理示意图



需要考虑; R_0 是和样品导热系数相关的内部热阻。

为了用扫描热显微镜测量材料微小区域内的导热性质, 可以外加一束光强经过调制的激光对探针加热, 探针由于受到激光的加热, 在测试过程中既作为探测器, 又作为向样品加热的周期热源, 探针和样品接触以后, 探针将向样品传热。同时, 探针作为探测器又可以检测到由于探针向样品传热造成的样品表面的温度分布, 如果能得到样品表面的温度场同材料热物性的关系, 那么就可以间接求出材料的热物性。

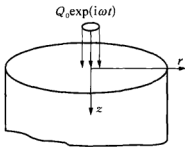


图 3.46 采用周期热流加热的 SThM 物理模型

采用周期热流 $Q_0 \exp(i\omega t)$ 作为热源进行加热, 针尖对样品的加热可简化成对半无限大固体材料内的热传导过程, 其物理模型如图 3.46 所示^[91]。由于对样品加热的是周期热流, 所以由于热激励在样品表面产生的温度场将由两部分组成: 直流温度分量 $T_{DC}(r, z)$ 和交流温度分量 $T_{AC}(r, z)$ 。在加热中心 ($r=0, z=0$) 处的 $T_{DC}(r, z)$ 和 $T_{AC}(r, z)$ 可分别表示为

$$T_{DC}(0, 0) = \frac{Q_0}{4\sqrt{\pi}kr_h} \quad (3-70a)$$

$$T_{AC}(0, 0) = \frac{Q_0 \exp\left[\frac{(jr_h^2)}{(2d_Q^2)}\right]}{4\sqrt{\pi}kr_h} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i \left[\frac{\sqrt{2}jr_h}{2d_Q}\right]^{2i+1}}{i!(2i+1)} \right] \quad (3-70b)$$

式中 r_h 为加热激光半径, d_Q 为热扩散长度 ($d_Q = \sqrt{2\alpha/\omega}$), j 为复数符号。

实验中, 如果能测出样品表面周期热流束加热中心处温度的直流分量 $T_{DC}(0, 0)$, 并且加热功率 Q_0 和加热半径 r_h 已知的话, 把 (3-70a) 转化为

$$k = \frac{Q_0}{4\sqrt{\pi}r_h T_{DC}(0, 0)} \quad (3-71)$$

可以求出导热系数。

对于热扩散率, 由实验测定加热中心温度的交流分量的相位, 通过迭

代, 求出式(3-70b)中的热扩散长度 d_Q , 这样薄膜材料的热扩散率就可以通过下式求出

$$a = \frac{\omega d_Q^2}{2} \quad (3-72)$$

实际上, 常常难以确定 Q_0 和 r_h , 这时可以采用比较法, 即用一已知导热系数为 k_R 的样品作参考, 将探针在样品表面扫描, 测出温度的直流分量 T_R , 在同样的加热条件下, 测出待测样品在加热中心处温度的直流分量 T_{DC} , 那么待测样品的导热系数 k 就可由下式确定

$$k = \frac{k_R T_R}{T_{DC}} \quad (3-73)$$

3.4.6 热声法

热声(PA)法是一种相对简单、非接触的导热系数测量方法, 常用来测量薄层材料, 近年来, 发展成为一种测量薄膜热物性的成熟方法。热声法的基本原理是一个周期热源对样品的表面进行加热, 使得样品表面发生周期性温度变化, 临近样品表面处的介质(空气)因温度变化会发生相应的膨胀和收缩, 对介质(空气)声学反应进行测量, 可以进一步求得样品的热物理性质。

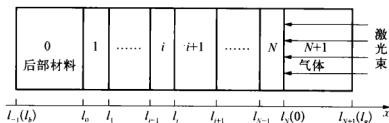


图 3.47 采用周期热流加热的热声法多层膜物理模型

图 3.47 表示的是具有 N 层的薄膜在周期激光照射下的截面图, 把与薄膜表面临近的空气视为第 $N+1$ 层, 当空气中的热扩散长度远小于激光光斑直径时, 温度变化可以用一维热传导方程描述^[97]。实验中主要考察空气层的温度变化, 通过求解一维热传导方程, 空气层温度变化为

$$T_{N+1} = (1 - B_p) B_{N+1} \exp(-\sigma_{N+1} x + j\omega t) \quad (3-74)$$



B_p 、 B_{N+1} 和 σ_{N+1} 是和各层几何尺寸及物性相关的系数^[95]。利用(3-74)对实验得到的光声信号进行拟合,可以得到各层薄膜热物性以及层与层之间的热阻。

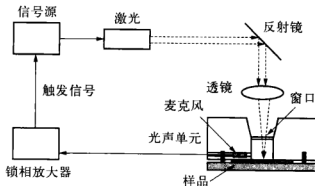


图 3.48 光声法测试装置示意图

Wang 等人^[98]建立了一套光声测试装置,成功测量出厚度仅为 50 nm 的 SiO_2 薄膜的导热系数,其测试装置如图 3.48 所示。经调制的周期激光通过光声槽,照射在薄膜样品上进行加热。光声槽是由精细抛光的玻璃制成的圆柱状、无回声的密封槽,窗口由白宝石制成。由于玻璃和白宝石对波长为 $0.8 \mu\text{m}$ 的激光具有低反射和高透射的特点,因此由薄膜表面反射的激光能量大部分投射到光声槽外。为减少共振和提高信噪比,对探测用的麦克风和电路进行优化设计。

3.4.7 热丝法

非稳态热丝法是测量液体导热系数的一种非常成熟而有效的方法。在测量流体乃至固体如保温材料的导热系数方面发挥着重要作用。Okuda 和 Ohkubo^[99]设计了一种类似于瞬态热丝法^[100]的测量技术。如图

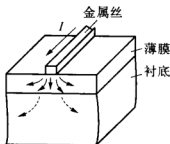


图 3.49 热丝法测量薄膜
导热系数示意图

图 3.49 所示,利用光刻技术,在薄膜样品的表面上淀积一条很细的带状金属丝。在很短的时间内,对金属丝加热,金属丝温度升高,其值大小与和金属丝接触的薄膜层的热物性直接相关。如果金属丝足够细,其本身热容可以忽略,金属丝温度升高值与薄膜的导热系数、加热热流强度及加热时间的关系可用下式表示:

$$\Delta T = \frac{Q}{k\pi^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{Fo}\right) - \frac{1}{2\pi^{\frac{1}{2}}} \int \exp\left(-\frac{1}{Fo}\right) \right] \quad (3-75)$$

式中 Q 表示单位长度的热流, $Q = I^2 R/l$, Fo 为无量纲时间, $Fo = (at)^{\frac{1}{2}}/(w_h/2)$, w_h 是热丝的宽度。实验中,金属丝既是加热元件,又是电阻温度计,测量在金属丝内通以恒定加热热流条件下的金属丝的电阻随加热时间的变化,可以确定温升随时间的变化,进一步通过实验数据和式(3-75)的拟合,获得薄膜的热物性参数。Okuda 和 Ohkubo 测定了厚度为 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 薄膜的导热系数,发现随薄膜厚度的减小,相应的导热系数降低,测试误差小于 $\pm 10\%$ 。

热丝法能够进行准确测量的关键在于:(1)金属丝要足够细;(2)时间测量仪器的精度要高。当薄膜厚度很小时,金属丝的尺寸往往变得与薄膜厚度相近,这时丝本身的热容不能忽略,该技术的原理不再适用。

本节对常见的几种非稳态测试技术的原理和实验进行了讨论,这些方法可归为两类,即接触法和非接触法,属接触法的有周期热流法、 3ω 法、热丝法和扫描热显微法,属非接触法有激光闪光法、热反射率法和光声法。上述这些测试技术又衍生发展出多种类似的方法,另外还有许多其他的非稳态测试技术,限于篇幅,这里就不一一赘述,读者可以参考相关文献。相对稳态测试技术,非稳态测试技术具有测试速度快,往往可以同时获得导热系数和热扩散率的特点,但一般非稳态测试对装置要求较高。

3.5 影响因素

与块体材料不同,薄膜材料的热物理性质不再是材料固有的性质,而是与诸多因素相关的物理量,这些因素包括薄膜厚度、晶粒尺寸、制备方法以及测试温度等,本节就影响薄膜材料热物性的主要参数进行讨论。

3.5.1 尺度效应

Zhang 等人^[101]采用悬膜法测量了室温下铂纳米薄膜的导热系数,相关结果表示在图 3.50 中,所测定的纳米膜的厚度范围是 $15 \sim 65 \text{ nm}$ 。由

图可见,所有纳米膜的导热系数均远小于体材料的相应值;纳米膜的导热系数随薄膜厚度的减小而减小。

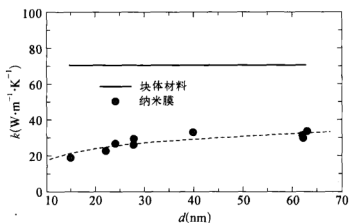


图 3.50 铂纳米薄膜导热系数和厚度的关系

对于大多数金属材料,导热系数和电导率之间满足 Wiedemann-Franz 定律,即

$$\frac{k}{\sigma T} = L_0 = \text{常数} \quad (3-76)$$

式中 L_0 为 Lorentz 数。但对于纳米膜来说,情况有所不同。图 3.51 比较了铂纳米膜 Lorentz 数和块体材料的相应值。很明显,纳米膜的 Lorentz 数远大于其块体材料的相应值,并且在相同温度下 Lorentz 数随厚度的减小而增加,说明在纳米膜内声子导热起着相当重要的作用。因为如果电子导热起主导作用,那么导热系数的减小和电导率的减小应该是等比例的,然而实验结果却显示,电导率的减小程度远大于导热系数。另一方面,纳米膜的 Lorentz 数随温度的增加而减小,块体材料 Lorentz 数随温度增加而略有增加。

非金属薄膜材料的热物性同样和薄膜厚度密切相关, SiO_2 薄膜导热系数和厚度的关系示于图 3.52^[102],和图 3.50 的规律类似,在测试的尺度范围内,薄膜的导热系数均远小于块体材料的相应值;而且导热系数随薄膜厚度的减小而减小。

总体上,薄膜样品的导热系数小于块状样品的相应值;导热系数随厚度增加而增大,并逐渐接近块状样品值。Okuda 等人^[99]测得的用热氧化法得到的薄膜的导热系数与块状样品值接近,他们认为这

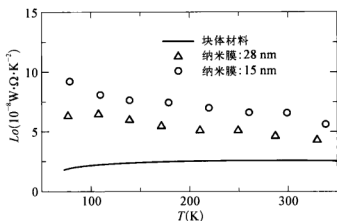
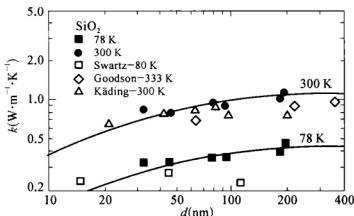


图 3.51 铂纳米薄膜 Lorentz 数和厚度的关系


 图 3.52 SiO_2 薄膜导热系数和厚度的关系

意味着二氧化硅薄膜结构与熔融石英相同,而且薄膜内部的缺陷很少;Kading 等人^[103]的测量结果略低于块状样品值,用溅射法得到的薄膜样品导热系数高于 CVD 法得到样品的值,以 Au 为衬底和以 Cr/Au 为衬底用相同制备方法得到薄膜样品的导热系数也有些差别;Lambropoulos^[104]和 Brotzen^[105]等人的测量结果远小于块状样品值,可能因为他们制备的薄膜样品内部缺陷多,从而大大降低了薄膜样品的导热系数。

3.5.2 晶粒尺寸的影响

薄膜材料往往是多晶,可以通过 X 射线衍射(XRD)法研究其微结构,利用 Scherer 公式可求得晶粒平均粒径,具体表达式如下:

$$d_G = \frac{0.89\lambda_{Cu}}{B\cos\theta} \quad (3-77)$$

式中 d_G 为晶粒的平均粒径, λ_{Cu} 为铜 K_α 线的波长 ($\lambda_{Cu} = 0.1541 \text{ nm}$), B 为衍射峰的半高宽 (FWHM), θ 为衍射角。Zhang 等人^[101] 测量了不同厚度铂纳米膜内晶粒的平均粒径, 相关结果示于图 3.53。随纳米膜厚度的增加, 总体上晶粒的平均粒径增大, 这与 De Vries 预测的趋势相同^[106]。

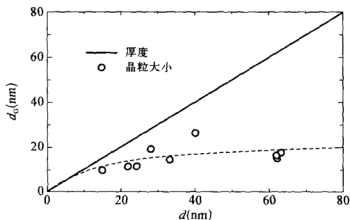


图 3.53 铂纳米薄膜内晶粒平均粒径和厚度的关系

晶界散射是造成薄膜导热系数减小的重要原因, 图 3.54 进一步给出了铂纳米膜导热系数和晶粒平均粒径之间的关系, 可见随晶粒粒径的增加, 纳米膜的导热系数增加。导热系数和晶粒平均粒径之间更为明显的依赖关系反映在金刚石薄膜材料 (见图 3.55)^[7], 因为金刚石材料的声子平均自由程很大, 晶粒尺寸在几十微米的条件下, 晶粒尺度效应仍很明显。

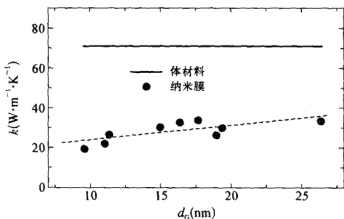


图 3.54 铂纳米薄膜导热系数和晶粒平均粒径之间的关系

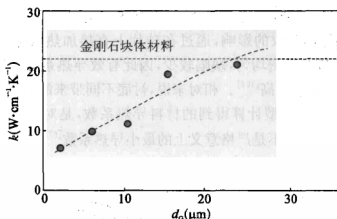


图 3.55 金刚石薄膜导热系数和晶粒尺寸的关系

电子和声子在晶粒界面的散射是造成纳米膜 Lorentz 数变大(见图 3.51)的内在因素。厚度为 15 nm 的铂金属纳米膜的透射电镜(TEM)图示于图 3.56 中,图中封闭曲线表示了纳米膜内的晶粒。图 3.57 给出了电子在晶界处的传输机制,当电子在晶粒界面发生碰撞时,晶界处的电子和声子发生能量交换。如果某个电子在晶界被散射回去,那么该电子对电导没有贡献,这样晶粒界面对于因电子运动造成的热和电荷的传输效果是不一样的。当晶粒尺寸变小时,发生上述现象的概率变大,这就造成了多晶纳米膜的 Lorentz 数大于相应的块体材料,并且随晶粒尺寸减小,Lorentz 数增大。

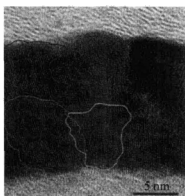


图 3.56 厚度为 15 nm 的铂金属纳米薄膜的 TEM 图

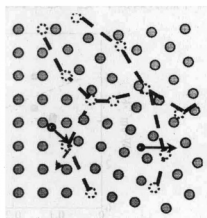


图 3.57 电子在晶界处的传输示意图

3.5.3 淀积方法的影响

不同制备方法合成的薄膜,其微结构有很大的差别,微结构的差别会

影响到宏观测得的有效导热系数。图 3.58 所示为不同的淀积方法对 SiO_2 薄膜的导热系数的影响,通过在硅片上直接加热氧化法得到 SiO_2 薄膜,其结构较为致密均匀,缺陷较少,因此有效导热系数比溅射法得到的薄膜的导热系数要高^[107]。相对来说,衬底不同带来的影响比较小。图中 k_{\min} 是根据德拜模型计算得到的材料导热系数,是对材料最小可能的导热系数的估计,但不是严格意义上的最小导热系数^[67]。

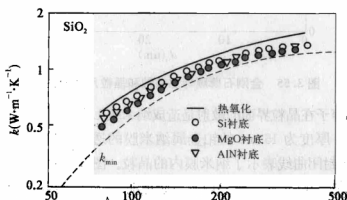


图 3.58 制备方法对 SiO_2 薄膜导热系数的影响

金刚石薄膜内的缺陷和生长速率有关,当生长速度较慢时,得到的薄膜缺陷较少,晶体较为完整,相应的导热系数较大,反之则薄膜内缺陷较多,导热系数较小,这一趋势表示在图 3.59 中^[108]。

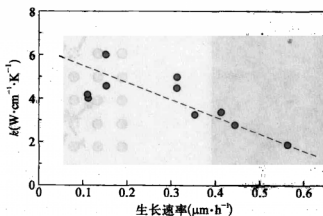


图 3.59 金刚石薄膜导热系数和生长速率的关系

3.5.4 温度的影响

图 3.60 表示二氧化硅薄膜导热系数随温度变化的情况。很明显,

在整个图示温度范围内,块状样品比薄膜样品导热系数大,而且薄膜样品导热系数显示出很强的尺度依赖性。块状样品导热系数随温度升高而增加^[109],图中薄膜材料导热系数表现出类似的变化趋势。另有一些实验表明,薄膜样品导热系数随温度变化不规则^[110]。Lee 等人^[107, 111]测得的 PECVD 和 DC 溅射制备的二氧化硅薄膜的导热系数随温度升高而增加,总体趋势与块状样品相同,只是值小于块状样品值;Brotzen^[70]和 Schafft 等人^[112]所测的二氧化硅薄膜的导热系数随温度升高略有减小。这种不同变化趋势,有可能因为不同研究者所使用样品制备工况和测试方法不同。

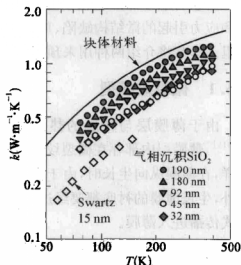


图 3.60 SiO_2 薄膜导热系数和温度的关系

3.5.5 各向异性

薄膜材料往往淀积在衬底上,并按一定的取向生长,比如衬底晶体取向就决定了分子束外延薄膜的取向,化学气相沉积的金刚石薄膜微结构由多晶阵列组成(见图 3.5),可以预计,这种特殊的二维结构将使得薄膜在平行于平面和垂直于平面两个方向上的

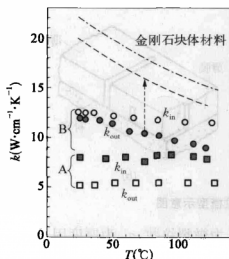


图 3.61 金刚石薄膜导热系数的各向异性

的导热系数很不一样。图 3.61 所示为化学气相沉积方法制备的金刚石薄膜两个方向上的导热系数,平行于平面的导热系数 k_{in} 用双桥法测定,垂直于平面的导热系数 k_{out} 用激光闪光法测定,其中样品 B 的质量优于样品 A^[113]。对于所测量的两种样品,导热系数均表现出非常明显的各向异性, k_{in} 和 k_{out} 的差别超过 50%。这种各向异性的数据对微小尺度内的热设计是非常重要的,比如在微电子设计中的局部热扩散问题。

3.6 经验模型

薄膜有效导热系数减小的可能原因有三种情况：薄膜材料非化学计量和应力引起的微结构缺陷、声子边界散射以及衬底和薄膜层间的边界热阻。本节将介绍两种用来预测薄膜材料导热系数的经验模型。

3.6.1 微裂纹模型

由于薄膜层与衬底的热膨胀系数不同，薄膜往往承受很大的应力^[114]，薄膜层内部存在微裂纹，在对其进行加热时，微裂纹会动态扩展。同样，在薄膜纵向生长时，由于横向不连续，也会发生微裂纹的动态扩展。另外，生长薄膜的衬底都要经过抛光，抛光过程引起的擦痕也以微裂纹的形式传播进入薄膜。

Redondo 等^[115]假设微裂纹的导热系数远小于薄膜材料的导热系数，而且微裂纹均匀存在于薄膜中，相当于在薄膜这一热通道中混入低导热系数的材料，总体上将降低薄膜的有效导热系数。膜层内微裂纹的分布示于图 3.62。经一维导热计算，可以得到薄膜有效导热系数的表达式如下

$$k_{eff} = k_{bulk} \left[1 + \left(\frac{(N_{slab} - 1)(1 - a_k)a_d a_a}{1 - (1 - a_k)a_a} \right) \right] \quad (3-78)$$

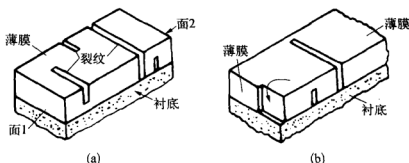


图 3.62 微裂纹模型示意图

式中 k_{bulk} 为成块样品的导热系数， N_{slab} 为微裂纹数， a_d 为厚度因子， a_a 为横截面比， a_k 为导热系数因子。

可以根据薄膜微结构，从数量上估计其有效导热系数；反之，如果测知了有效导热系数，也可以对薄膜层的微结构作出估计。

3.6.2 空位模型

当微裂纹在薄膜内呈连续片状分布,可以把它看成任意分布的空位充满整个薄膜,这就是所谓的瑞士奶酪模型^[114],图 3.63 是该模型示意图,计算薄膜有效导热系数表达式为

$$k_{eff} = k_{bulk} [1 - (1 - a_k) a_a] \quad (3-79)$$

很明显,薄膜有效导热系数小于块状材料的值。

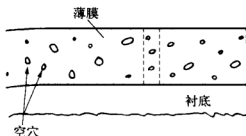


图 3.63 空位模型示意图

参考文献

- [1] K. E. Goodson, M. I. Filk, and L. T. Su, Prediction and measurement of the thermal conductivity of amorphous dielectric layers [J], ASME Journal of Heat Transfer 116(1994) 317 - 328.
- [2] S. Kumar and G. C. Vradis, Thermal conductivity of thin metallic films [J], Journal of Heat Transfer 116(1994) 28 - 33.
- [3] D. G. Cahill, H. E. Fischer, and T. Klister, Thermal conductivity of thin films; measurements and understanding [J], J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1259 - 1266.
- [4] Aicha A. R. Elshabini-Riad and Fred D. Barlow III, Thin Film Technology Handbook [M], McGraw-Hill, New York (1999).
- [5] 陆慧,陆元成,张波,张月兰,潘孝仁. 低温生长纳米 ZnO 薄膜的结构[J]. 华东理工大学学报 30(2004) 609~612.
- [6] O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films [M], Dover Publications, Inc., New York (1954).
- [7] J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, J. A. Herb, and C. F. Gardiner, Unusually high thermal conductivity in diamond film [J], Allied Physics Letters 30(1992) 1576 - 1578.
- [8] 阎守胜. 固体物理基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2000.
- [9] J. W. C. De Vries, Temperature and thickness dependence of the resistivity of thin polycrystalline aluminum, cobalt, nickel, palladium, silver and gold films [J], Thin Solid Films 167(1988) 25 - 32.



- [10] P. Nath and K. L. Chopra, Thermal conductivity of copper films [J], Thin Solid Films 20(1974) 53 - 62.
- [11] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, Transport in Nanostructures [M], Cambridge University Press (1997).
- [12] G. D. Mahan and F. Claro, Nonlocal theory of thermal conductivity [J], Phys. Rev. B38(1988) 1963 - 1969.
- [13] A. A. Joshi and A. Majumdar, Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films [J], J. Appl. Phys. 74(1993) 31 - 39.
- [14] G. Chen, Ballistic-diffusive heat-conduction equations [J], Phys. Rev. Lett. 86(2001) 2297 - 2300.
- [15] Maureen Tay, Kebin Li, and Yihong Wu, Electrical transport properties of ultrathin metallic films [J], J. Vac. Sci. Technol. B23(2005) 1412 - 1416.
- [16] A. Inberg, A. Ruzin, I. Torchinsky, V. Bogush, N. Croitoru and Y. Shacham-Diamand, Annealing influence on electrical transport mechanism of electroless deposited very thin Ag (W) films [J], Thin Solid Films 496 (2006) 515 - 519.
- [17] A. Inberg, Y. Shacham-Diamand, E. Rabinovich, G. Golan and N. Croitoru, Electroless-deposited Ag - W films for microelectronics applications [J], Thin Solid Films 389(2001) 213 - 218.
- [18] V. Bogush, A. Inberg, N. Croitoru, V. Dubin and Y. Shacham-Diamand, Material properties of very thin electroless silver-tungsten films [J], Thin Solid Films 426(2003) 288 - 295.
- [19] K. E. Goodson, M. I. Flik, L. T. Su, and D. A. Antoniadis, Prediction and measurement of thermal conductivity of amorphous dielectric layers [J], Journal of Heat Transfer 116(1994) 317 - 323.
- [20] S. R. MirMira and L. S. Fletcher, Review of thermal conductivity of thin film [J], J. Thermophys. Heat Transfer 12(1998) 121 - 131.
- [21] D. G. Cahill, Wayne K. Ford, Kenneth E. Goodson, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Maris, Roberto Merlin, Simon R. Phillpot, Nanoscale thermal transport [J], J. Appl. Phys. 93(2003) 793 - 818.
- [22] Pamela M. Norris, Andrew P. Caffrey, Robert J. Stevens, J. Michael Klopff, James T. McLeskey, Jr., and Andrew N. Smith, Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials (invited) [J], Rev. Sci. Instrum. 74(2003) 400 - 406.
- [23] F. C. Chou, J. R. Lukes, X. G. Liang, K. Takahashi, and C. L. Tien, Molecular Dynamics in microscale thermophysical engineering [J], Annual

- Review of Heat Transfer, 10(1999) 141 - 176.
- [24] Chang-Lin Tien, Arunava Majumdar, and Frank M. Gerner, Microscale Energy Transport [M], Taylor & Francis, New York (1998).
 - [25] S. Kumar and G. C. Vradis, Thermal conductivity of thin metallic films [J], Journal of Heat Transfer 116(1994) 28 - 34.
 - [26] A. H. Wilson, The Theory of Metals [M], Cambridge University Press, New York (1936).
 - [27] G. K. White and R. J. Tanish, Lorenz number for high purity copper [J], Physical Review 119(1960) 1869 - 1871.
 - [28] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, Table of Integrals, Series, and Products, corrected and enlarged edition [M], Academic Press, New York (1980).
 - [29] H. P. Myers, Introductory Solid State Physics [M], Taylor and Francis, New York (1990).
 - [30] J. Bass, W. P. Pratt, and P. A. Schroeder, The temperature dependent electrical resistivities of the alkali metals [J], Reviews of Modern Physics 62 (1990) 645 - 744.
 - [31] J. W. C. De Vries, Temperature and thickness dependence of the resistivity of thin polycrystalline aluminum, cobalt, nickel, palladium, silver and gold films [J], Thin Solid Films 167(1988) 25 - 32.
 - [32] T. Q. Qiu and C. L. Tien, Size effects on non-equilibrium laser heating of metal thin films, in Micromechanical Systems [C], ASME DSC-Vol. 40 (1992) 227 - 242.
 - [33] P. Nath and K. L. Chopra, Thermal conductivity of copper films [J], Thin Solid Films 20(1974) 53 - 62.
 - [34] F. Kelemen, Pulse method for the measurements of the thermal conductivity thin films [J], Thin Solid Films 36(1976) 199 - 203.
 - [35] J. W. Mayer and S. S. Lau, Electrical Materials Science [M], Macmillan Publishing Co., New York (1990).
 - [36] R. L. Guyer and D. E. Koshland, Diamond: glittering prize for materials science [J], Science 250(1990) 1640 - 1643.
 - [37] K. Ravi, Technological applications of CVD diamond, Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology [M], K. E. Spear and J. P. Dismukes eds. Wiley, New York (1991).
 - [38] N. S. Shiren, Surface roughness contribution to Kapitza conductance [J], Physical Review Letters 47(1981) 1466 - 1469.



- [39] A. A. Joshi and A. Majumdar, Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin film [J], *Journal of Applied Physics* 74(1993) 31 - 39.
- [40] T. Van Duzer, Superconductor-semiconductor hybrid devices, circuits and systems [J], *Cryogenics* 28(1988) 527 - 531.
- [41] M. I. Filk and K. Hijikata, Approximate thermal packaging limit for hybrid superconductor-semiconductor electronic circuits, *Heat Transfer* 1990 [C], G. Hetsroni ed., Hemisphere, New York, 2(1990) 319 - 324.
- [42] A. S. Lavine and C. Bai, An analysis of heat transfer in Josephson junction devices [J], *Journal of Heat Transfer* 113(1990) 535 - 543.
- [43] M. I. Filk and C. L. Tien, Intrinsic thermal stability of anisotropic thin-film superconductors [J], *Journal of Heat Transfer* 112(1990) 10 - 15.
- [44] M. I. Filk and C. L. Tien, Intrinsic thermal stability for scanning electron microscopy of thin-film superconductors [J], *Journal of Applied Physics* 67 (1990) 362 - 270.
- [45] M. I. Filk and K. E. Goodson, Thermal analysis of the electron-beam absorption in low-temperature super conducting films [J], *Journal of Heat Transfer* 114(1992) 264 - 270.
- [46] J. L. Cohn, S. A. Wolf, and T. A. Vanderah, Evidence for strong electron-phonon coupling in thermal conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [J], *Physica C* 192(1992) 435 - 442.
- [47] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* [M], Clarendon Press, Oxford (1960).
- [48] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* [M], Wiley, New York (1986).
- [49] I. Esaki and R. Tsu, Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors [J], *IBM Journal of Research and Development* 14(1970) 61 - 65.
- [50] V. Narayanamurti, H. L. Stormer, M. A. Chin, and A. C. Gossard, Selective transmission of high-frequency phonons by a superlattice of the phonon filter [J], *Physical Review Letters* 43(1979) 2012 - 2016.
- [51] G. Chen, Micro and nano-scale thermal phenomena in photonic device [J], *Annual Review of Heat Transfer Vol. VII*, C. L. Tien ed. (1996) 1 - 57.
- [52] M. V. Simkin and G. D. Mahan, Minimum thermal conductivity of superlattices [J], *Physical Review Letters* 84(2000) 927 - 930.
- [53] E. T. Swartz and R. O. Phol, Thermal boundary resistance [J], *Review of Modern Physics* 61(1989) 606 - 668.

- [54] G. Chen, Size and interface effects on thermal conductivity of superlattices and periodic thin-film structures [J], Journal of Heat Transfer 119(1997) 220 - 229.
- [55] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids [M], Clarendon Press, Oxford(1959).
- [56] T. Yao, Thermal properties of GaAs/AlAs superlattices [J], Applied Physics Letters, 51(1987)1798 - 1800.
- [57] X. Y. Yu, G. Chen, A. Verma, and J. S. Smith, Temperature dependence of thermophysical properties of GaAs/AlAs periodic thin film structures [J], Applied Physics Letters 67(1995) 3553 - 3556.
- [58] 陈则韶, 葛新石, 顾毓沁. 量热技术和热物性测定[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 1990.
- [59] X. Zhang, H. Q. Xie, M. Fujii, K. Takahashi, H. Ago, T. Shimizu, and H. Abe, Measurements of in-plane thermal conductivity and electrical conductivity of suspended platinum thin film [J], Jpn. J. Thermophys. Prop. 19 (2005) 9 - 14.
- [60] X. Zhang, H. Q. Xie, M. Fujii, K. Takahashi, H. Ago, T. Shimizu, and H. Abe, Thermal and electrical conductivity of a suspended platinum nano-film [J], Appl. Phys. Lett. 86(2005) 171912.
- [61] X. Zhang, H. Q. Xie, M. Fujii, K. Takahashi, H. Ago, T. Shimizu, and H. Abe, Thermal and electrical properties of a suspended nanoscale thin film, Proc. 17th European Conference on Thermophysical Properties, 2005, CD-ROM [C].
- [62] T. Fujii, M. Fujii and, T. Honda, Proceedings of the 7th International Heat Transfer Conference [C](1982) 311 - 317.
- [63] S. W. Churchill, Heat Exchanger Design Handbook [M], Hemisphere Publishing Corporation, (1983) 1 - 31.
- [64] X. Zhang and C. P. Grigoropoulos, Thermal conductivity and diffusivity of free standing silicon nitride thin films [J], Review Scientific Instruments 66 (1985) 1115 - 1120.
- [65] H. J. Goldsmid, M. M. Kaila, and G. L. Paul, Thermal conductivity of amorphous silicon [J], Physica Status Solidi a 76(1983) 31 - 33.
- [66] E. T. Swartz and R. O. Phol, Thermal resistance at interface [J], Applied Physics Letters 51(1987) 2200 - 2202.
- [67] D. G. Cahill, H. E. Fischer, and T. Klister, Thermal conductivity of thin films; measurements and understanding [J], Journal of Vacuum Science and



- Technology A7(3)(1989) 1259 - 1266.
- [68] T. H. Schaff, J. S. Suehle, and P. G. A. Mirel, Thermal conductivity measurements thin film silicon dioxide, Proceedings of the IEEE International Conference on Microelectronic Test Structures [C], 2(1989) 121 - 124.
- [69] K. E. Goodson, M. I. Flik, and L. T. Su, Annealing temperature dependence of the thermal conductivity of LPCVD Silicon Dioxide Layers [J], IEEE Electron Device Letter 14(1993) 490 - 492.
- [70] F. R. Brotzen, P. J. Loos, and D. P. Brady, Thermal conductivity of thin SiO_2 films [J], Thin Solid Films, 207(1992) 197 - 201.
- [71] R. W. Powell, Experiments using a simple thermal comparator for measurement of thermal conductivity, surface roughness and thickness of foils or surface deposits [J], Journal of Scientific Instruments 34(1957) 545 - 551.
- [72] R. W. Powell, H. Groot, D. P. Dewitt, Thermal comparator developments. Thermal Conductivity Proceedings of the Eight Conference [C], Edited by C. Y. Ho. and R. E. Tarlor (1969), Plenum Press, Newyork, 771 - 776.
- [73] J. C. Lambropoulos, S. D. Jacobos, and S. J. Burns, Thermal conductivity of thin film; measurements and microstructural effects, Thin Film Heat Transfer Properties and Processing [C], ASME, HTD, New York, 184 (1991) 21 - 32.
- [74] S. R. Mimira and L. S. Fletcher, Review of the thermal conductivity of thin film [J], Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 12(1998) 121 - 131.
- [75] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity [J], Journal of Applied Physics 32(1961) 1679 - 1684.
- [76] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [77] An Cai, Huaqing Xie, Tonggeng Xi, Jingdong Guo, Guanhu He, and Xingui Chen, Thermal diffusivity measurement of nano/micro-scale thin films by nano-second laser flash technique from -50 to 200°C , Proceedings of The 8th Asian Thermophysical Property Conference [C], Fukuoka, Japan, August, 2007, No. 202.
- [78] Y. S. Touloukian, P. F. Liley, S. C. Sanena, Thermophysical Properties of Matter [C], Vol. 2(1970), New York Plenum.
- [79] N. Araki, A. Makino, and J. Mihara, Measurement and evaluation of the thermal diffusivity of two-layered materials [J], International Journal of Thermophysics 13(1992) 331 - 349.

- [80] Huaqing Xie, An Cai, Xinwei Wang, Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays [J], Physics Letters A369 (2007) 120 - 123.
- [81] I. Hatta, R. Sagsuga, and R. Kazo, Thermal diffusivity measurement of thin films by means of an accalorimetric method [J], Review of Scientific Instruments 56(1985) 1643 - 1646.
- [82] E. P. Visser, E. H. Versteengen, and P. Enckevortj, Measurement of thermal diffusion in thin films using a modulated laser technique; application to chemical vapor deposited diamond films [J], Journal of Applied Physics 71 (1992) 3238 - 3248.
- [83] G. Chen, C. L. Tien, and X. Wu, Thermal diffusivity measurement of GaAs/AlGaAs thin film structures [J], ASME Journal of Heat Transfer, 116(1994) 325 - 331.
- [84] D. G. Cahill and R. O. Phol, Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau [J], Physical Review B; Solid State 35 (8) (1987) 4067 - 4073.
- [85] D. G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K; the 3 ω method [J], Review of Scientific Instruments 61(1990) 802 - 808.
- [86] S. W. Lee, H. Yu, C. H. Kang, S. H. Lee, and J. C. Kim, Thermal conductivity of chalcogenide As₂S₃ thin film [J], International Journal of Thermophysics 25(2004) 1505 - 1517.
- [87] W. S. Capinski, H. J. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, and D. S. Katzer, Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique [J], Physical Review B59(1999) 8105 - 8113.
- [88] Dachen Chu, Maxat Touzelbaev, Kenneth E. Goodson, and R. Fabian Pease, Thermal conductivity measurements of thin-film resist [J], J. Vac. Sci. Technol. B19(2001) 2874 - 2877.
- [89] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, and Akira Ono, Development of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermoreflectance technique [J], Meas. Sci. Technol. 12(2001) 2064 - 2073.
- [90] P. M. Norris, A. P. Caffrey, R J. Stevens, J. M. Klopff, J. T. McLeskey, and A. N. Smith, Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials [J], Review of Scientific Instruments 74(2003) 400 - 406.
- [91] 顾毓沁, 晋宏师, 孙晓毅, 等. 用扫描热显微镜测量微小区域热导性质探讨 [J]. 工程热物理学报 21(2000) 456~460.



- [92] 刘静. 微米/纳米尺度传热学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [93] M. Nonnenmacher and H. K. Wickramasinghe, Scanning probe microscopy of thermal conductivity and subsurface properties [J], Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 168 - 170.
- [94] M. O. Nonnenmacher, P. Boyle, and H. K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy [J], Appl. Phys. Lett. 58(1991) 2921 - 2923.
- [95] A. Majumdar, K. Luo, Z. Shi, and J. Varesi, Scanning thermal microscopy at nanometer scales; a new frontier in experimental heat transfer [J], Experimental Heat Transfer 9(1996) 83 - 103.
- [96] David G. Cahill, Wayne K. Ford, Kenneth E. Goodson, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Maris, Roberto Merlin, and Simon R. Phillpot, Nanoscale thermal transport [J], Journal of Applied Physics 93(2003) 793 - 818.
- [97] Hanping Hu, Xinwei Wang, and Xianfan Xu, Generalized theory of the photoacoustic effect in a multilayer material [J], Journal of Applied Physics 86 (1999) 3953 - 3958.
- [98] X. Wang, H. Hu, and X. Xu, Photo-acoustic measurement of thermal conductivity of thin films and bulk materials [J], Journal of Heat Transfer 123 (2001) 138 - 144.
- [99] M. Okuda and S. Ohkubo, A novel method for measuring the thermal conductivity of submicrometre thick dielectric films [J], Thin Solid Films 213 (1992) 176 - 181.
- [100] Y. Nagasaga and A. Nagashima, Simultaneous measurement of the thermal conductivity and thermal diffusivity of liquid by the transient hot wire method [J], Rev. Sci. Instrum. 52(1981) 229 - 234.
- [101] X. Zhang and M. Fujii, Studies on thermophysical properties of nanostructured materials, Proceedings of the 13th International Heat Transfer Conference [C], Sydney, 2006, KN - 31.
- [102] D. G. Cahill, Heat transport in dielectric thin films and at solid-solid interfaces [J], Microscale Thermophysical Engineering, 1(1997) 85 - 109.
- [103] W. Kading, H. Skurk, and K. E. Goodson, Thermal conduction in metalized silicon dioxide layers on silicon [J], Appl. Phys. Lett. 65(1994) 1629 - 1631.
- [104] J. C. Lambropoulos, R. Jollym, and C. A. Amsden, Thermal conductivity of dielectric thin film [J], J. Appl. Phys. 66(1989) 4230 - 4242.
- [105] F. R. Brotzen, P. J. Loos, and D. P. Brady, Thermal conductivity of thin

- SiO₂ films [J], Thin Solid Films, 207(1992) 197 - 201.
- [106] J. W. C. De Vries, Temperature and thickness dependence of the resistivity of thin polycrystalline aluminum, cobalt, nickel, palladium, silver and gold films [J], Thin Solid Films 167(1988) 25 - 32.
- [107] S. M. Lee and D. G. Cahill, Thermal conductivity of sputtered oxide films [J], Phys. Rev. B52(1995) 253 - 258.
- [108] J. E. Graebner, J. A. Mucha, L. Seibles, and W. Kammlott, The thermal conductivity of chemical-vapor-deposited diamond films on silicon [J], Journal of Applied Physics 71(1992) 3146.
- [109] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [110] 谢华清, 王锦昌, 奚同庚, 刘岩. 薄膜材料导热行为及其测试和预测[J]. 材料科学与工艺, 9(2001) 104~112.
- [111] S. M. Lee and D. G. Cahill, Influence of interface thermal conductance on the apparent thermal conductivity of thin films, 2nd US/Japan Molecular and Microscale Phenomena Conference [C], Univ. of California, Santa Barbara, CA, Aug. 1996.
- [112] H. Schafft, J. S. Suehle, and P. G. A. Mirel, Thermal conductivity measurements thin film silicon dioxide, Proceedings of the IEEE International Conference on Microelectronic Test Structures [C] 2(1989) 121 - 124.
- [113] J. E. Graebner, S. Lin, G. W. Kammlott, B. Bacon, and L. Seibles, Anisotropic thermal conductivity in chemical vapor deposition diamond [J], Journal of Applied Physics 71(1992) 5353 - 5356.
- [114] H. K. Pulker, Coatings on glass [J], Thin Film Science and Technology, 6 (1984) 28 - 34.
- [115] A. Redondo and J. G. Beery, Thermal conductivity of optical coatings [J], J. Appl. Phys., 60(1986) 3882 - 3885.

第四章

纳米管/线的热传导性质

4.1 概 述

纳米线、纳米管是物质在纳米尺度上的一种特殊构造。20 世纪 80 年代初发明的扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 等微观表征和操纵技术,如同人类在微观世界的眼和手,对纳米线(管)的研究起了巨大的推动作用,也逐渐使纳米线(管)等一维纳米材料在纳米科技中成为举足轻重的一部分^[1]。在高度集成化浪潮的推动下,现代技术对纳米尺度功能器件的需求将越来越迫切,纳米线、纳米管等一维材料作为纳米器件中必不可少的功能组件,在纳米研究领域中的地位显得愈发重要^[2]。

纳米线、纳米管的种类繁多,自然界中具有层状排列形态的元素在特定条件下都能形成管状结构,相当多的元素在特定生长条件下会形成纳米线。往往对同一种元素,控制其生长条件,产物则具有不同的特性和结构。

自 1991 年 Ijima 发现碳纳米管 (CNT)^[3] 以来,其独一无二的结构和优异的性质备受关注,同样对 CNT 的研究带动了其他纳米管以及纳米线的研究。碳纳米管具有和石墨相同的对称层状结构,可看作是由石墨层卷绕而成的中空“微管”,分为单壁和多壁管。氮化硼、 MX_2 (M 指钨或钼, X 指硫或硒) 等化合物也具有层状结构,可以通过六方原子面的卷曲而形成管。

目前研究的纳米线种类丰富多彩,通过碳纳米管作为模板合成 SiC 、 Fe_3C 、 BC_x 等纳米线,这种模板法制备碳化物纳米线在纳米复合材料中有较好的应用前景。有些纳米线用其他模板生成,比如依赖于 Al_2O_3 模板合成的 GaN 纳米线,通过 SiO_2 干凝胶合成的 Si_3N_4 纳米线。不依赖于模板生长的纳米线也有很多,如用激光烧蚀结合 VLS 法生长的 Si 、 Ge 纳

米线,激光辅助催化生长的 GaP、InP、Si、GaN、GaAs 纳米线, SLS 法生长出的 III-V 族化合物半导体纳米线等。在合成的 III-V 族化合物纳米线中,掺杂可以使其变为 n 型或 p 型半导体,如用激光烧蚀法合成纳米线时,通过对靶材的成分及生长温度做一适当的调解就可达到掺杂目的,相对于纳米碳管的手性和电性的难以控制,它具有一定的优越性。现在许多元素及化合物的纳米线已经得到合成,为自下而上装配纳米电路提供了很好的基础,这对微电子领域和光电子领域纳米器件的前期研制具有重要作用。进一步对纳米线的合成控制、性质表征、定位和器件化的深入研究将具有光明的应用前景。

纳米管/线这种一维材料在光电、热电器件的应用中以及微电子热管理中可望发挥其独一无二的作用,而在器件和热管理设计中,材料的热传导性质是必要的参数。本章将讨论一维材料的热传导性质。

4.2 微米/亚微米纤维的热传导性质

纤维材料的长径比很大,除本身具有广泛用途外,常被用来作为填充材料,以提升母体材料的综合性能。碳纤维因其优异的机械、电学和热学性能,在过去 20 多年内,相关领域的应用得到持续的开发。在大多数场合,碳纤维的复合材料比碳纤维本身具有更大的实际应用价值,性能研究也多关注其复合材料。在热学性能方面,由于碳纤维直径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,常规的测量方法难以实现测试,因此往往是从复合材料的性质反推出碳纤维的性质,这样,不容易准确反映单根碳纤维的热学行为。

Zhang 等人^[4]开发了一种 T 型线法,可以准确测量单根纤维的导热系数,其测量原理如图 4.1 所示。一长度为 l_h 、半径为 r_h 、导热系数为 k_h 的金属丝,两端悬架在温度保持初始平衡温度 T_0 的两热汇 F_{h1} 和 F_{h2} 上,金属丝和热汇之间保持良好的热和电接触;长度为 l_f 、半径为 r_f 的待测碳纤维一端粘接在金属丝上,粘接点离热汇的距离分

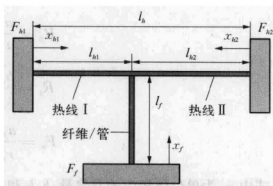


图 4.1 T 型线法物理模型示意图



别为 l_{h1} 和 l_{h2} ($l_{h2} = l_h - l_{h1}$), 待测纤维的另一端与温度保持初始平衡温度 T_0 的热汇 F_f 连接。当金属内通以电流时, 由于焦耳热的作用, 金属被加热, 部分热量经待测碳纤维导走, 从而在碳纤维内产生温度梯度, 通过测量加热功率和金属丝温升之间的关系, 可以求出待测碳纤维的导热系数。

图 4.1 所示 T 型线内传热过程可由以下微分方程描述

$$\frac{\partial \theta_{h1}}{\partial F_o} = \frac{\partial^2 \theta_{h1}}{\partial X_{h1}^2} - 2Bi\theta_{h1} + \frac{1}{R_c} \quad (4-1a)$$

$$\frac{\partial \theta_{h2}}{\partial F_o} = \frac{\partial^2 \theta_{h2}}{\partial X_{h2}^2} - 2Bi\theta_{h2} + \frac{1}{R_c} \quad (4-1b)$$

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial F_o} = \frac{\partial^2 \theta_f}{\partial X_f^2} - 2\frac{R_c R_d}{R_p R_t} Bi\theta_f \quad (4-1c)$$

其中无量纲参数分别为

$$\theta = \frac{T - T_0}{\frac{q_v r_h^2}{k_f}} \quad (4-2a)$$

$$Bi = \frac{h_h r_h}{k_h} \quad (4-2b)$$

$$R_c = \frac{k_h}{k_f} \quad (4-2c)$$

$$R_d = \frac{r_h}{r_f} \quad (4-2d)$$

$$R_p = \frac{a_h}{a_f} \quad (4-2e)$$

$$R_t = \frac{h_h}{h_f} \quad (4-2f)$$

$$F_o = \frac{a_f t}{r_h^2} \quad (4-2g)$$

式中 q_v 为单位体积内的发热量, k 、 h 和 r 分别指导热系数、对流换热系数和半径, 下标 h 和 f 分别指加热丝和待测碳纤维。图 4.2 给出了微分方

程及相应边界条件下温升的数值计算结果。当金属丝和待测纤维的直径均为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时,受热后,在 5 s 以内将达到稳定状态,因此在测量实验中很容易达到稳态。如果测量实验在真空中进行,对流换热系数可以忽略不计,这是一个去除对流项的一维稳态热传导问题,最终求得的金属丝的平均温升 ΔT_v 和体积加热功率 q_v 之间的关系可由下式表示,即

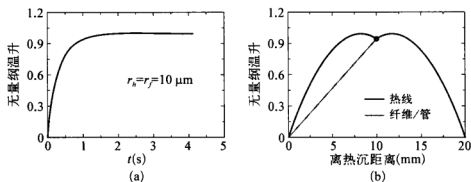


图 4.2 金属丝和待测碳纤维受热后的温升

(a) 金属丝平均温升随加热时间变化图;

(b) 达到稳态后金属丝和待测碳纤维内的温度分布

$$\Delta T_v = \frac{(l_{h1}^3 + l_{h2}^3)q_v}{12l_h k_h} + \frac{l_{h1}l_{h2}l_h A_h q_v (l_f + k_f R_c)}{4[l_{h1}l_{h2}k_f A_f + l_h k_h A_h (l_f + k_f R_c)]} \quad (4-3)$$

一旦在实验中测得 ΔT_v 随 q_v 变化的情况,待测纤维的导热系数 k_f 可表示为

$$k_f = \frac{l_f l_h k_h A_h (l_h^3 q_v - 12l_h k_h \Delta T_v)}{l_{h1}l_{h2}A_f [12l_h k_h \Delta T_v - q_v (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)] - l_h k_h A_h R_c (l_h^3 q_v - 12l_h k_h \Delta T_v)} \quad (4-4)$$

图 4.3 是单根碳纤维导热系数测试装置示意图。以长度为 10 mm 、直径为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的铂金(Pt)丝为热丝,热丝两端焊接在直径为 1 mm 的 Pt 引线上,Pt 引线既作为热汇,同时又是电流接入和电压测量的接线。待测碳纤维一端用 Pt 浆粘接在热丝近中心位置(准确位置用显微镜测量),另一端粘接在直径为 1 mm 的 Pt 线(热汇)上[图 4.3(a)]。测量系统包含稳流电源、标准电阻、数字万用表和控制与采集部分[图 4.3(b)]。当置于真空中的热丝和纤维达到平衡温度后,先通入一个微小电流(如 $80\text{ }\mu\text{A}$,保证热丝温升小于 0.01°C),以测量热丝初始温度;随后通入加热电流(如 3 mA ,保证温升小于 10 K),当热丝温度达到平衡后,测量热丝

的温度 T_v , T_v 是通过测量热丝电阻来求得的, 即

$$T_v = \frac{1}{\beta} \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \quad (4-5)$$

式中, β 为电阻温度系数, R_0 和 R 分别为 0°C 和 T_v 时的电阻。可见, 热丝本身既是加热元件, 又是测温元件。

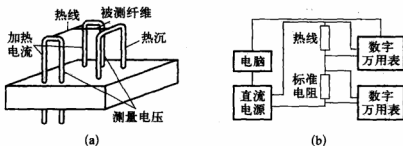


图 4.3 测试装置示意图

(a) 热丝和纤维; (b) 四线法测量热丝电阻

碳纤维性质和热处理温度密切相关, 初始合成的碳纤维石墨化程度低, 电导率和导热系数均较小, 随热处理温度提高, 碳纤维的石墨化程度增加, 层状规则结构更加明显(图 4.4), 所测得的导热系数随热处理温度的升高而增大(图 4.5), 这种变化行为与不同温度条件下热处理后纤维内的微结构有关。

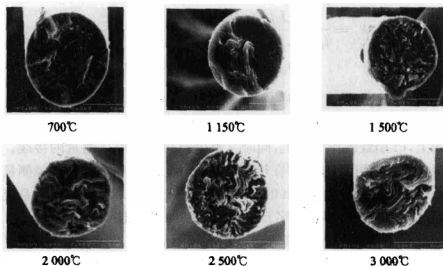


图 4.4 不同温度下热处理后的碳纤维横截面 SEM 图

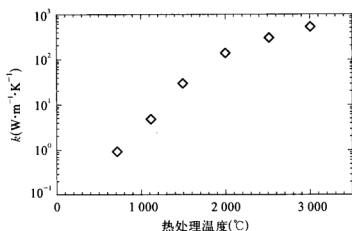


图 4.5 碳纤维导热系数和热处理温度关系图

4.3 碳纳米管的热传导性质

自 1991 年 Iijima^[3]发现碳纳米管(CNT)以来,因其独一无二的结构、优异的性质和潜在的广泛用途而备受关注,对其结构、性质和应用的研究是近十多年材料研究的热点领域。CNT 的基本结构主要由六边形碳环组成,此外还有一些五边形/七边形碳环,特别是在管身弯曲的 CNT 上,有更多的五边形/七边形碳环集中于 CNT 的弯曲部位,并使 CNT 两端封闭。实际上,CNT 可看作是单层或多层石墨六角形网面以某一方向为轴,卷曲而形成的直径为几 nm 到几十 nm 的封闭管状一维材料。CNT 的长度小至几十 nm,最长可达 mm 级。多壁碳纳米管[MWNT,图 4.6(a)是 MWNT 透射电镜图]相邻层之间距离为 0.34 nm,相当于石墨(0002)面间距。因制备方法和制备工艺的不同,CNT 的外形和结构有多种多样的变化,管壁有单层、双层和多层,形状有直线、弯曲和螺旋等。

CNT 结构是由直径只有几纳米的原子级完美的石墨圆柱组成,该系统非常坚硬,无原子缺陷,因此,孤立碳纳米管具有非常好的导热能力。分子动力学计算表明,在 100 K 时,CNT 导热系数达到最大值,约为 $37\,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在室温下, k 值为 $6\,600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5],为各向同性无杂质金刚石导热系数($3\,320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)的两倍。但是,由于 CNT 很小,直接测量其热传导性质是对实验技术的巨大挑战。

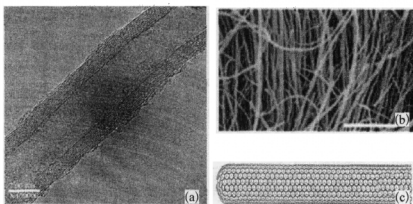


图 4.6 CNT 微结构图

(a) MWNT 的 TEM 图, (b) CNT 阵列 SEM 图, (c) CNT 表面 C 原子排列示意图

经过研究者不懈的努力,近几年测量 CNT 热传导性质取得很大的进展,目前已成功实现单根单壁碳纳米管热传导性质的测量。本节就单根碳纳米管、碳纳米管阵列以及碳纳米管结构材料的热传导性质的测量技术及相关结果进行介绍。

4.3.1 单根碳纳米管的热传导性质

热传导性质的测量往往涉及热流和温度梯度的测量,碳纳米管很小,相关的热流和温度梯度的测量需要专门的技术。美国 Berkeley 大学 Majumdar 研究小组的 Kim 等人利用微制造悬架的元件率先测量了单根多壁碳纳米管的热输运性质^[6],他们所用的测试微元件是在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 多层结构上,经过电子束刻蚀、光刻、金属化和腐蚀等工艺过程制得。该元件的扫描电镜 (SEM) 图示于图 4.7,该元件由两个尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的相邻 Si_3N_4 “岛”组成,每个“岛”上附着有由电子束刻蚀制得的铂 (Pt) 薄膜电阻, Pt 薄膜既充当加热元件,同时也充当测量 Si_3N_4 “岛”温升的测温元件。当微元件制作完成后,可利用扫描隧道显微镜 (STM) 操纵碳纳米管,放置在合适的位置上,保证两端分别和两个 Si_3N_4 “岛”保持良好的热接触。

在连接有碳纳米管的微元件的其中一个加热元件 R_h 上施加一个电压,所产生的焦耳热使其温度从平衡温度 T_0 升高到 T_h ,在稳态条件下,热量将通过碳纳米管传递到另一个“岛”,导致其温度升高到 T_c ,通过一个简单的传热模型,碳纳米管的热导 K_d 和连接“脚”的热导 K_f 可由下列两式计算出来:

$$T_h = T_0 + \frac{K_d + K_t}{K_d(K_d + 2K_t)} P \quad (4-6a)$$

$$T_s = T_0 + \frac{K_t}{K_d(K_d + 2K_t)} P \quad (4-6b)$$

式中 P 是施加在电阻 R_h 上的加热功率。通过实验测量 R_h 和 R_t 与 P 的关系,根据式(4-6)可以求得 K_d ,结合碳纳米管的长度和直径,可进一步求出其导热系数 k 。

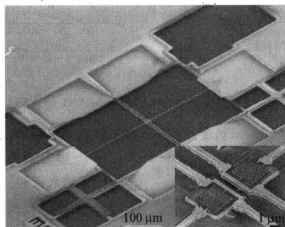


图 4.7 微元件 SEM 图

注:右下方内插图是附着有 Pt 加热丝的 Si_3N_4 “岛”。

图 4.8 给出了直径为 14 nm 的单根多壁碳纳米管(MWNT)的热导 K_d ,测试长度为 $2.5 \mu\text{m}$,温度范围为 $8 \sim 370 \text{ K}$ 。该 MWNT 的 K_d 随温度的升高而增大,增加的幅度达几个数量级;在室温附近, K_d 达到最大值,约为 $1.6 \times 10^{-7} \text{ W/K}$;随后在更高的温度下, K_d 随温度的升高而减小。左上方内插图是悬架有 MWNT 的测试元件的 SEM 图,标尺代表 $10 \mu\text{m}$;右下方内插图是单根 MWNT(实线)、直径为 80 nm 的 MWNT 管束(短画线)和直径为 200 nm 的 MWNT 管束(点线)的导热系数。由于计算时没有计入碳管和 Si_3N_4 “岛”之间的接触热阻,因此得到的导热系数比实际碳纳米管的导热系数要低。

Fujii 等人^[7]用 4.2 节所讨论的 T 型线法测量单根碳纳米管的导热系数。与测量直径为 $10 \mu\text{m}$ 左右的碳纤维导热系数不同的是,碳纳米管的直径仅为 $10 \sim 30 \text{ nm}$,为达到要求的测试灵敏度,热丝需要足够小。Zhang 等人^[8]利用电子束刻蚀、电子束沉积和腐蚀等微制造技术,制成宽度约为

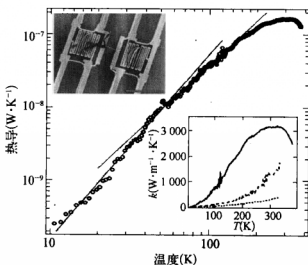


图 4.8 直径为 14 nm 的单根 MWNT 的导热

300 nm、厚度约为 20 nm、长度约为 5 μm 的悬架的纳米 Pt 金属膜, Fujii 等

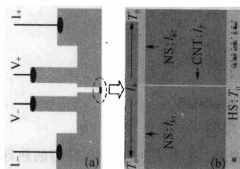


图 4.9 T 型线法测试连接图

- (a) 四线法连接示意图;
(b) 搭接有 CNT 的 Pt 膜的 SEM 图

人以该 Pt 膜为测试元件, 利用 STM 把单根碳纳米管的一端搭接在 Pt 膜上, 另一端搭接在热沉上, 搭接处用电子束照射使之有良好的热接触。图 4.9(b) 是搭接有碳纳米管的 Pt 膜的扫描电镜图, 图中碳纳米管的直径为 9.8 nm; 图 4.9(a) 是四线法测试连接示意图。相关测试原理和导热系数计算方程已在 4.2 节中讨论过。

室温下外径分别为 28.2 nm、16.1 nm 和 9.8 nm 的多壁碳纳米管的导热系数示于图 4.10, 图中黑圆圈点的值是以碳管外径来计算导热面积, 即 $A_f = \pi d_o^2/4$ 而得到的导热系数, 中空圆圈点的值是以管壁横截面积, 即 $A_f = \pi(d_o^2 - d_i^2)/4$ 作为传导面积计算得到的导热系数。图中结果表明, 随碳纳米管的直径减小, 其导热系数增大; 对于外径为 9.8 nm 碳管, 室温下其导热系数值达到 $2\,069\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 根据图中变化趋势, 可以预计, 单壁碳纳米管(SWNT)的导热系数将会更大; 测量值和理论预测值数量级相同。

图 4.11 给出了外径为 16.1 nm 的多壁碳纳米管的导热系数随温度

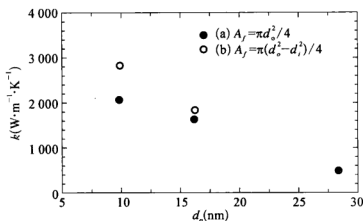


图 4.10 室温下不同直径 MWNT 的导热系数

变化的情况,同样图中黑圆圈点和中空圆圈点分别代表的导热系数值与图 4.10 定义相同。由图可见,随温度的升高,MWNT 的导热系数增加;在室温附近,导热系数达到最大值;随后在测量的温度范围内,导热系数随温度变化不大。

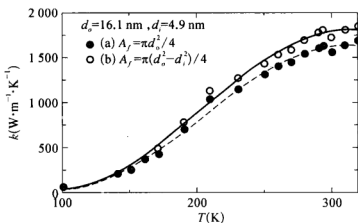


图 4.11 外径为 16.1 nm 的 MWNT 的导热系数随温度变化图

4.3.2 碳纳米管阵列的热传导性质

碳纳米管(CNT)阵列是一种非常有潜力的热界面材料(TIM),当前国际上开展了大量相关研究。图 4.12 是采用热气相沉积(CVD)方法制备的 CNT 阵列的扫描电镜图,该 CNT 阵列厚度约为 20 μm ,生长在玻璃片上,以一层厚度为 70 nm 的 Ni 膜为催化剂,CNT 平均直径为 60 nm。Xie 等人^[9]采用纳秒激光热导仪研究了该 CNT 阵列的热传导性质。

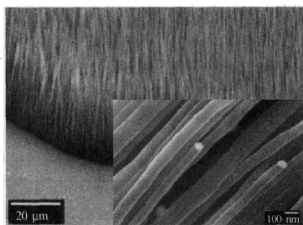


图 4.12 CNT 阵列扫描电镜图, 右下方内插图是放大图

激光闪光法得到的是热扩散率 a , 根据导热系数 k 、比热 c_p 、密度 ρ 和 a 之间的关系式 $k = \rho c_p a$ 可以求得导热系数, 图 4.13 给出的是估算的单根 CNT 的导热系数随温度变化的情况, 计算时做了如下两个假设: (1) 在每根 CNT 内分别发生热传导; (2) 所有的 CNT 的直径相同。有研究表明, CNT 室温附近的比热和石墨接近, 因此, 计算中 CNT 的 c_p 采用石墨的比热, ρ 取 1.65 g/cm^3 。虽然 CNT 阵列的热扩散率在测量温度范围内变化不大 (见图 3.38), 但单根 CNT 的导热系数随温度的升高而增大。在室温附近达到 $750 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这与 Fujii 等人用 T 型线法测量得到的单根 CNT 的导热系数数量级相当^[7]。

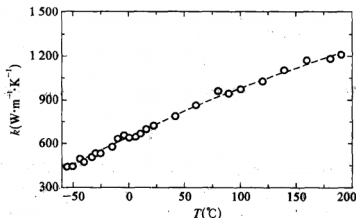


图 4.13 估算的单根碳纳米管的导热系数

图 4.12 所示 CNT 阵列的热扩散率非常大,比如在室温下,该 CNT 阵列的热扩散率为 $4.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,比公认的热良导体金属铜还要大约两倍,铜在室温下的热扩散率为 $1.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,因此 CNT 阵列具有非常好的热输运能力。

Borca-Tasciuc 等人^[10]利用光热电阻技术结合自加热 3ω 方法测量了 CNT 阵列的热扩散率,得到室温下的 α 值为 $0.52 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;Hou 等人^[11]研发出一种光热电阻技术,并用该技术测量了单壁碳纳米管阵列的热扩散率,他们测量了三个样品,得到室温下的 α 值分别为 0.30、0.44 和 $0.66 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。Borca-Tasciuc 等人和 Hou 等人的数据要比 Xie 等人的数据小一个数量级。其原因可能有两方面:一是前面两个实验的 CNT 阵列的长度为 mm 或 cm 量级,二者均比 Xie 等人所用的样品长很多,可以预计,在较长的 CNT 样品内可能存在更多的缺陷,声子与缺陷之间的散射将使 CNT 的热传导能力减小;其次,Borca-Tasciuc 等人所用的碳纳米管束并非完好的阵列,同时,可以预计 Hou 等人所用的长度为 cm 量级的单壁 CNT 也难以形成很好的阵列。对于沿管壁方向的热输运,由于相邻管壁之间的连接,热量将通过管壁并沿弯曲的路径传输。相反,对于较短的 CNT,所形成的阵列非常规则,能够更有效地发生热量输运。

Hone 等人^[12]、Lu 等人^[13]以及 Yi 等人^[14]分别研究过单壁和多壁碳纳米管阵列的导热系数。Xie 等人^[9]利用单根 CNT 的导热系数 k 、单位面积上 CNT 数 N 以及 CNT 的截面积 A_{CNT} 来估算 CNT 阵列的有效导热系数,即 $k_{\text{eff}} = k \times N \times A_{\text{CNT}}$ 。对于图 4.12 所示的 CNT 阵列, $N \sim 10^9 / \text{cm}^2$, CNT 的平均直径 d_{CNT} 约为 100 nm, $A_{\text{CNT}} = \pi d_{\text{CNT}}^2 / 4 \sim 0.8 \times 10^{-14}$, 因此 $k_{\text{eff}} \sim 0.08k$ 。在室温下, k_{eff} 约为 $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;而在 200°C 时, k_{eff} 约为 $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。CNT 阵列的有效导热系数是反映其导热能力的重要参数,在热管理设计中具有应用价值。

4.3.3 碳纳米管结构的热传导性质

上文提到由于其独一无二的结构和许多新奇的性质,碳纳米管具有广泛的用途,而对 CNT 物理化学行为的理解是充分利用其优异性能的关键。研究者不断努力,以期了解单根碳纳米管的性质,这具有重要的理论基础意义。然而,在许多场合,碳纳米管的应用需要碳纳米管结构材料或作为添加物制成 CNT 纳米复合物,因此,研究 CNT 结构材料的性



质具有应用价值。

由于碳纳米管的惰性(non-reactive)表面、管与管之间固有的范德华力、极大的比表面积和长径比,因此不管是气相沉积或是电弧放电制备的碳纳米管粉体,往往产生非常严重的团聚^[15]。这种憎水和难溶的特性,使得碳纳米管很难分散。Xie 等人利用强酸处理 CNT,使其表面加上亲水官能团,经处理后的 CNT 具有良好的分散性。Xie 等人进一步把处理过的 CNT 均匀分散在水中,形成稳定的悬浮液,然后加热去除悬浮液内的水,通过自组装得到圆柱状 CNT 结构材料^[16],进一步在 1 100℃ 真空中加热 6 小时,以去除杂质^[17]。图 4.14 是 CNT 及所制备的 CNT 圆片的扫描电镜图和数码照片。原始碳纳米管呈无规则团聚状[图 4.14(a)];CNT 圆片表面的碳纳米管自组装成紧密的“畴”结构,虽然这些“畴”的取向不同,而且还交织在一起[图 4.14(c)],然而,每个“畴”内的 CNT 成非常规则的排列[图 4.14(d)]。该 CNT 圆片的密度达到 0.510 g/cm^3 ,如果把碳纳米管的平均密度取为 $1.65/\text{cm}^3$,则该圆片的堆积率达 31%。

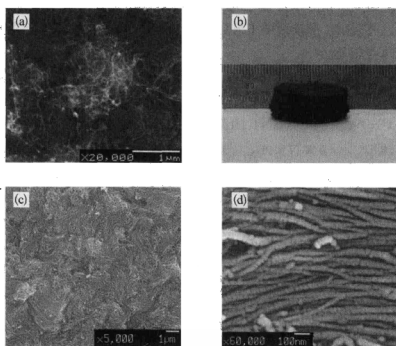


图 4.14 CNT 图

(a) 处理前 CNT 图;(b) CNT 圆片图;(c) CNT 圆片 SEM 图;(d) (c) 图中微区放大图

Xie 分别利用激光热导法和差分扫描量热(DSC)法测量圆片的热扩散率 a 和比热 c_p , 并计算了其导热系数 k 。图 4.15 表示了 k 随温度变化的情况。从图中可以看出两点: 首先 k 随温度的增加而增加, 并在 800°C 附近达到最大值, 这一趋势与单根悬架 CNT^[6] 的导热系数随温度变化的规律不同, 单根悬架 CNT 导热系数在 50°C 附近达最大值, 而高度排列的单壁碳纳米管的导热系数随温度变化在 130°C 时发生转变^[12]; 第二, CNT 结构材料的导热系数远比理论预测和文献报道的数据小。Berber 等人理论计算得到的单根 SWNT 的导热系数在室温下达到 $6\,600\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[5]; 对于 CNT 管束, 实验测量得到的导热系数值从几十到几百^[13, 18, 19]。Hone 等人^[18] 测量得到热处理后的 CNT 薄片的导热系数为 $2.3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 该数值和图 4.15 的结果相近。值得注意的是, Xie 测试实验中, 热量从 CNT 圆片样品的前表面垂直流到后表面, 得到的导热系数是沿垂直于 CNT 排列的方向。CNT 壁面的结构和石墨层类似, 其导热系数表现出非常明显的各向异性, 热量沿轴向的传递明显高于径向^[20]。另外, “畴”与“畴”之间存在大量孔隙; 而且, 即使在排列非常好的“畴”内, 管与管之间存在边界。孔隙和边界无疑增加了 CNT 圆片内的热阻, 可见, 如此低的导热系数是合理的。

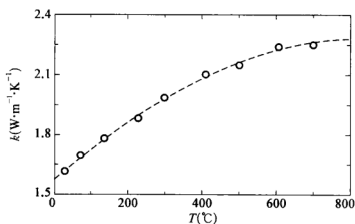


图 4.15 CNT 圆片的导热系数

4.4 纳米线的热传导性质

CNT 的研究带动了其他纳米管以及纳米线的研究, 纳米线独特的结构和物理性质始终吸引研究者的兴趣, 特别是那些在高技术领域具有潜



在用途的纳米线,比如 Si、Bi 以及 Bi_2Te_3 等纳米线,在热电器件方面具有重要价值,研究者希望通过改变载流子在纳米线这种特殊结构内的输运行为,从而调控其导热性质。本节将介绍半导体、金属和化合物等几种纳米线的导热性质。

4.4.1 半导体单质纳米线的热传导性质

随着微电子器件和线路的尺度越来越小,半导体纳米线的热物理性质日益引起人们重视,半导体纳米线有望在下一代电子和光电子器件中得到应用,而纳米线内热输运的小尺度效应对器件的可靠性及其物理本质变得非常重要^[21]。低温下,一维量子原子链的热导和温度 T 成正比,相应的系数为 $\pi^2 k_B^2/3h$;而三维体材料服从大家熟悉的 Debye T^3 规律。而纳米线的维数处于一维和三维之间,其内的热输运将表现出不同的行为。

Li 等人^[22]测量了直径分别为 22、37、56 和 115 nm 的硅(Si)纳米线在 22~320 K 温度范围内的导热系数,所用的测试方法与 Kim 等人测量单根 CNT 导热系数^[6]所采用的方法类似,测试元件是一个利用 MEMS 制造出的微元件,该元件的扫描电镜(SEM)图示于图 4.16,两片 SiN_x 膜组成了测试元件,每片 SiN_x 膜上附着有铂(Pt)绕丝作为加热和测温元件,待测 Si 纳米线与悬架的 SiN_x 膜处于良好的热连接。测试原理和 Kim 等人测量单根 CNT 导热系数所采用的方法相同,已在 4.3.1 节中讨论过。

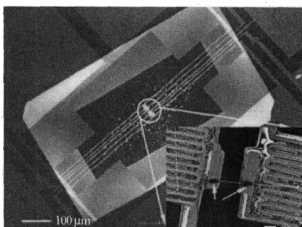


图 4.16 悬架加热元件 SEM 图

右下方内插图是搭接有 100 nm Si 纳米线的两个加热垫,标尺等于 2 μm 。

图 4.17 表示了 Si 纳米线导热系数随温度变化的情况, Si 纳米线是沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的单晶, 直径分别为 22、37、56 和 115 nm, 图 4.17(a) 给出了实验温度范围 (22~320 K) 内的导热系数, 图 4.17(b) 给出了低温 (20~60 K) 下的导热系数, 温度取为对数坐标。与体材料相比, Si 纳米线的导热系数有以下几个特点: (1) Si 纳米线的导热系数比体材料相应值小两个数量级, 而且随直径的减小, 相应的导热系数减小, 这表明随尺度减小而增强的边界散射对 Si 纳米线内声子传输产生显著影响; (2) 对于直径为 37、56 和 115 nm 的纳米线, 其导热系数分别在 210、160 和 130 K 达到峰值, 而 Si 体材料的导热系数在 25 K 时, 就达到峰值, Si 纳米线这种随直径减小而产生的峰值温度移动说明, 声子边界散射超过声子与声子之间发生的 Umklapp 散射; (3) 直径为 22 nm 的纳米线在实验温度范围内, 其导热系数未出现峰值。

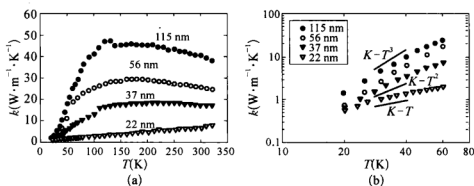


图 4.17 不同温度下 Si 纳米线导热系数

图 4.17(b) 中的 k 随温度变化的关系可以得到, 在 20~60 K 温度范围内, 直径为 56 nm 和 115 nm 的 Si 纳米线的导热系数较好地符合 Debye T^3 规律, 表明与频率和温度无关的边界散射是占主导地位的声子散射机制, 这时导热系数服从比热容的温度依赖关系。随着纳米线直径的减小, 可以预计边界散射的作用会越来越大。直径为 22 nm 和 37 nm 的纳米线, 与温度依赖关系的指数随直径的减小而减小, 22 nm 的纳米线明显偏离 Debye T^3 规律, 说明除了声子边界散射外, 还有其他效应起着重要作用, 比如因限域作用而产生的声子分散的变化, 使得声子群速的减小, 同时可能造成声子与声子之间散射率的减小。

Bourgeois 等人用 3ω 法测量用 MEMS 技术制成的悬架 Si 纳米线的导热系数, 所用测量方法的详细原理将在 6.4.4 节中讨论, 悬架纳米线



的制作包括了电子束刻蚀、反应离子腐蚀和利用氢氟酸洗去 Si 下部的 SiO_2 等过程^[23]。悬架 Si 纳米线扫描电镜 (SEM) 图和测试元件示意图示于图 4.18, 图中纳米线的长度为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、宽度为 200 nm 、厚度为 130 nm , Si 纳米线下部的 SiO_2 被氢氟酸洗去后, 纳米线部分不再与基片接触, 仅通过两端部和基片整体连接。在整个测试元件的表面溅射一层厚度为 100 nm 的 NbN 薄膜, 基片上的 NbN 薄膜起到电连接的作用, 纳米线上的 NbN 薄膜同时起到加热元件和测温元件双重作用。为保证测量结果准确, 由 NbN 薄膜和 Si 纳米线组成的悬架部分内的热输运主要通过 Si 来传输, Bourgeois 等人的估算结果表明, Si 纳米线的热导比 NbN 薄膜高两个数量级, 这样, 因 Si 纳米线上附着的 NbN 薄膜带来的影响可以忽略不计。

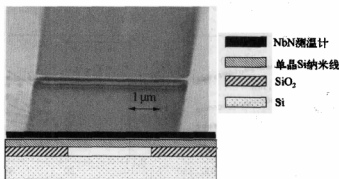


图 4.18 悬架 Si 纳米线 SEM 图, 左下部是测试元件示意图

图 4.18 中悬架 Si 纳米线低温下导热系数随温度变化的情况示于图 4.19, 左上方内插图的横坐标为 T^3 , 主要是为了强调热导和温度之间的立方关系。在低温下, 单晶硅内的声子传输是弹道式 (ballistic) 的, 声子的平均自由程仅受尺寸的影响, 因此声子的传输由声子在粗糙表面的边界散射决定, 这一限制即 Casimir 区域, 一个具有粗糙表面的长且完整晶体的热导可由 Casimir 模型估算, 即

$$K = \frac{2\pi^2 k_b^4}{15\hbar^3} \frac{\Lambda A}{v_s L} T^3 \quad (4-7)$$

式中 Λ 是声子的平均自由程, v_s 是 Si 内的声速 ($v_s = 4500\text{ m/s}$), A 为横截面积, L 是特征长度。对图 4.19 内实验数据的曲线拟合得到 $K = 2.6 \times 10^{-11} T^3$, 其中唯一的拟合参数 $\Lambda = 0.62\text{ }\mu\text{m}$, 该数值大于所测纳米线的界面尺度, 声子传输过程中边缘的反射不能忽略不计。

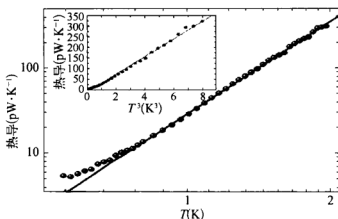


图 4.19 低温下 Si 纳米线导热系数随温度变化图

低温下,纳米线的热导明显偏离温度立方关系,这主要是由于低温下,声子平均自由程增大所致。随温度的降低,占主导地位的声子的波长 λ_D [$\lambda_D = \hbar v_s / (2.82 k_B T)$] 增大,对于 Si 来说,温度在 1 K 以下时 λ_D 达到 100 nm,这和纳米线截面尺度的量级相同,比其表面粗糙度(约为 1~5 nm)大十倍以上,由于声子在表面的反射作用,造成了声子平均自由程的增加,使得其热导偏离 T^3 的关系。

4.4.2 半导体化合物纳米线的热传导性质

影响纳米线热输运能力的因素很多,人们肯定对组成纳米线的材料的性质对纳米线导热性能的影响感兴趣,那么,是否由导热系数大的体材料构成的纳米线的导热系数就会大呢?为回答这个问题,Mingo 等人从理论上研究了二元组分半导体纳米线的导热系数^[24]。图 4.20 给出了计算得到的在 300 K 时元素周期表中 III-V 族和 II-VI 族半导体化合物纳米线的导热系数与直径的关系。当直径 d 很大时,所有材料的导热系数均趋近于块体材料值;当 d 很小时,则接近于线性关系,所有曲线值均随直径的减小而减小。然而,对于所计算的十种材料,其减小的趋势并不一致,有的曲线彼此之间成非常好的比例;总体上 III-V 族化合物的减小量大于 II-VI 族化合物;某些线之间发生交叉,如 GaAs 和 InP 两种材料,ZnSe 和 ZnTe 两种材料的体材料值非常接近,但在小尺度下发生分离。

那么,究竟是什么原因造成这种结果呢?原因主要是从块体材料到纳米线,占主导地位的散射机制发生了变化。如前节所述,处于 Casimir

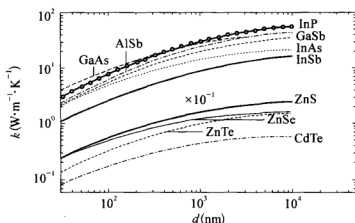


图 4.20 III-V 族和 II-VI 族半导体化合物
纳米线的导热系数与直径的关系图

区域的纳米线,声子的散射主要源于边界。通过比较块体材料和纳米线的导热系数的关系式,Mingo 等人得到如下表达式,即

$$\frac{k_{\text{bulk}}}{k_{\text{nano}}} \propto \left(\frac{1}{r+1} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (4-8)$$

$r=M_h/M_l$ 。 M_h 和 M_l 分别代表组成纳米线两组分中质量较大组分和较小组分的质量。虽然式(4-8)是基于非常粗略的假设而得到的定性关系式,但是该式非常清楚地表明,当 $r \gg 1$,也就是组成材料的两种组分的质量差别很大时,由于尺度减小导致的导热系数减小要远远大于那些 $r \approx 1$ 的材料。图 4.21 表示的是块体材料导热系数 k_{bulk} 和直径为 30 nm 相应纳米线的导热系数 $k_{30\text{ nm}}$ 的比值与 $(1/r+1)^{-\frac{3}{2}}$ 之间的关系,图中数据包括了 III-V 族和 II-VI 族各五种半导体化合物。对于每一个系列的数据,基本上处于同一直线上,说明式(4-8)的定性关系确实存在。另外,III-V 族化合物所在的曲线要比 II-VI 族化合物所在的曲线陡,这意味着如果比较两种材料 $X_m^{\text{III}}Y_n^{\text{V}}$ 和 $X_m^{\text{II}}Y_n^{\text{VI}}$,这两种材料的第一种元素和第二种元素分别属于元素周期表的 m 和 n 行,那么 III-V 族化合物总是硬一些,例如块体材料的弹性模量比值 InSb/CdTe、GaSb/ZnTe、GaAs/ZnSe 和 GaP/ZnS 分别为 1.1、1.1、1.27 和 1.13。声学支角频率 ω_{LA} 、声速 v 和 Debye 温度 θ_D 均随硬度的增加而增加,这一相关性对于 $k_{\text{bulk}}/k_{\text{nano}}$ 比值依旧有效。II-VI 族化合物的硬度小,所以其所在曲线的斜率小。需要注意的是上述关系仅仅是定性的,不适用于定量场合。

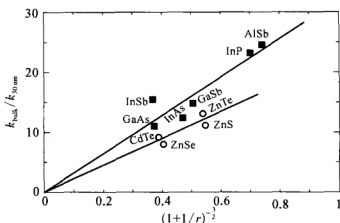


图 4.21 $k_{\text{bulk}}/k_{30\text{ nm}}$ 与 $(1/r+1)^{-3/2}$ 的关系图

另一方面,最可能发生交叉的同一组内的两种材料(材料“A”和“B”)往往满足如下一些条件:(1) 具有较高导热系数的“A”材料的组成元素处于元素周期表不同的行内,并且二者的质量差别相当大;(2) 具有较低导热系数的“B”材料的组成元素处于元素周期表相同的行内;(3) 两种材料导热系数比值 $k_{\text{bulk}}^{\text{A}}/k_{\text{bulk}}^{\text{B}}$ 小于 1.5。例如,对于 InP, $r > 2$, 在 $d \approx 100\text{ nm}$ 时,曲线就已处于 GaAs 之下(图 4.20);而对于 ZnS 和 ZnSe,由于 $k_{\text{bulk}}^{\text{A}}/k_{\text{bulk}}^{\text{B}}$ 太大,以至于 $d \approx 10\text{ nm}$ 时,仍旧没有发生交叉。

Bi_2Te_3 是一种用于热电转换的理想半导体化合物(详见第九章),Li 等人测量了利用模板电化学沉积方法制备的 Bi_2Te_3 纳米线的导热系数^[25],他们所用的测试元件和图 4.16 所示的元件相同,测量方法和 4.4.1 节中讨论用于测量 Si 纳米线的方法相同。图 4.22 表示的是直径分别为 228、360 和 391 nm 的 Bi_2Te_3 纳米线导热系数随温度变化的情况,作为比较, Bi_2Te_3 块体材料的导热系数也在同图中给出。在 Li 等人的实验温度范围内(20~320 K),直径为 228 nm 和 360 nm 的纳米线的导热系数随温度单调增加;而直径为 390 nm 的纳米线的导热系数先是随温度升高而增大,在温度为 110 K 处达到最大值,随后随温度升高而减小。直径为 228 nm 的纳米线的导热系数比直径为 360 nm 的纳米线的相应值大一倍左右,在室温下,其值约为 $2.2\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,甚至比块体材料相应值还要大。室温下直径为 390 nm 的纳米线的导热系数仅约为 $0.13\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比块体材料相应值小约十倍。Li 等人认为,测量得到的 228 nm 纳米线的导热系数反而比体材料相应值还大,这可能与纳米



线内含有银和磷杂质有关;而直径为 390 nm 的纳米线内不含杂质,另外纳米线为多晶,其内晶粒小于 50 nm,晶界散射可能是造成导热系数大大减小的直接原因。

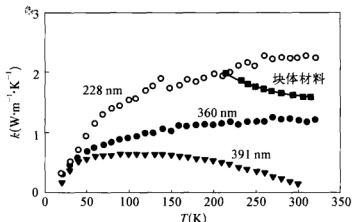


图 4.22 Bi_2Te_3 纳米线导热系数与温度关系图

由于其宽带隙和耐高温性, SiC 是一种非常宝贵的半导体材料。常温下, SiC 晶体的导热系数超过 $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 然而, SiC 薄膜的导热系数很低, 并且与制备方法关系很大。Huczko 等人利用燃烧法合成了一种高质量的 β -SiC 纳米线^[26], 该纳米线具有完整的晶体结构, 非常适合用来研究纳米线内热输运行为。Takahashi 等人用 T 型线法测量了直径为 140 nm 的 SiC 纳米线的导热系数^[27]。该纳米线大小均匀, 由于受到氧化, 表面生长了一层厚度为 7 nm 的无定型氧化硅(SiO_x)层, 因此测量得到的有效导热系数 k_e 是 SiC 纳米线和无定型 SiO_x 层导热系数 ($k_{r\text{-SiC}}$ 和 k_{SiO_x}) 的体积平均值。 $k_{r\text{-SiC}}$ 比 k_{SiO_x} 大超过两个数量级, SiC 纳米线在热输运中起主要作用, SiO_x 层对热传导的贡献很小, 可以忽略不计, 因此 SiC 纳米线的导热系数可由下式估算

$$k_{r\text{-SiC}} = \frac{A_{r\text{-SiC}} + A_{\text{SiO}_x}}{A_{r\text{-SiC}}} k_e \quad (4-9)$$

式中 $A_{r\text{-SiC}}$ 和 A_{SiO_x} 分别表示 SiC 纳米线和无定型 SiO_x 层的截面积。

图 4.23 所示为 SiC 纳米线的导热系数随温度变化的情况, 圆点是所测量的 k_e 值, 三角形形是根据式(4-9)计算得到的 $k_{r\text{-SiC}}$ 值。虽然 Takahashi 等人实验用的纳米线具有完整的晶体结构, 但其导热系数远小于块体材料相应值; 块体材料在 200 K 处, 导热系数达最大

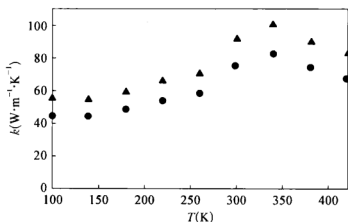


图 4.23 SiC 纳米线的导热系数与温度关系图

值,与之不同,纳米线导热系数峰值出现在 340 K 处。导热系数峰值点温度向高温端偏移主要原因在于边界散射造成声子平均自由程的减小。

4.5 纳米管(线)复合物的热传导性质

随着诸如纳米管、纳米线以及纳米颗粒等可控纳米结构的发展,以一维纳米材料为填充相的复合物广泛应用于许多领域,并将发挥越来越重要的作用,而热传导性质对于这些复合物在微电子和热电器件中的应用具有重要的意义。与传统纤维复合物相比,纳米管(线)复合物具有两方面的特点:一是填充相纳米管(线)本身热传导性质明显有别于传统填充相,并表现出尺度依赖性;二是纳米管(线)具有非常大的比表面积,因此和基体材料之间形成非常大的接触界面,相关的接触热阻很大^[28]。本节将首先介绍复合物导热系数的理论关系式,然后讨论影响复合物导热系数的关键因素以及相关实验结果。

4.5.1 复合物的热传导性质理论关系式

圆柱状填充相在复合物中一般有两种排列形式,即平行排列和无规则排列,前者形成的复合物的导热性质表现出明显的各向异性,而后者形成的复合物的导热性质为各向同性。

对于分散相平行排列的复合物,当热流方向与排列方向相同时,其有效导热系数 k_{\parallel} 的表达式为



$$k_e = \frac{k_d A_d + k_m A_m}{A_d + A_m} \quad (4-10)$$

式中 k_d 和 k_m 分别为分散相和基体相的导热系数, A_d 和 A_m 分别为分散相和基体相所占有的截面积。这种情况下, 热流并没有穿过两种材料之间的界面, 接触热阻的对 k_e 无直接影响。

而当热流方向与排列方向垂直时, k_e 的表达式为^[30]

$$k_e = k_m \frac{\left[\left(\frac{k_d}{k_m} - 1 - \frac{k_d}{rK_c} \right) \phi + \left(1 + \frac{k_d}{rK_c} + \frac{k_d}{k_m} \right) \right]}{\left[\left(1 + \frac{k_d}{rK_c} - \frac{k_d}{k_m} \right) \phi + \left(1 + \frac{k_d}{rK_c} + \frac{k_d}{k_m} \right) \right]} \quad (4-11)$$

式中 r 为填充相圆柱的半径, ϕ 为填充相的体积分, K_c 为界面处的热导。 K_c 与界面热阻 R_c 之间的关系为 $K_c = 1/R_c$ 。

对于填充相无规则排列的情况, Maxwell-Garnett 有效介质近似 (EMA) 是最广泛使用的模型, 其表达式为^[29]

$$\frac{k_e}{k_m} = \frac{3 + 2\phi[\beta_x(1 - L_x) + \beta_z(1 - L_z)]}{3 - \phi(2\beta_x L_x + \beta_z L_z)} \quad (4-12)$$

式中系数 β_x 和 β_z 的表达式为

$$\beta_x = \frac{k_x - k_m}{k_m + L_x(k_x - k_m)} \quad (4-13a)$$

$$\beta_z = \frac{k_z - k_m}{k_m + L_z(k_z - k_m)} \quad (4-13b)$$

式(4-12)和式(4-13)中 k_x 和 k_z 分别指分散相横向和纵向的导热系数, L_x 和 L_z 是与形状因子 p_s 有关的几何因子, 其表达式分别为

$$L_x = \frac{p_s^2}{2(p_s^2 - 1)} - \frac{p_s}{2(p_s^2 - 1)^{\frac{3}{2}}} \cos h^{-1} p_s \quad (4-14a)$$

$$L_z = 1 - 2L_x \quad (4-14b)$$

当分散相的形状因子很大, 即 $p_s > 100$ 时, $L_x = 0.5$, $L_z = 0$, 式(4-12)简化为

$$\frac{k_e}{k_m} = \frac{3\left(\frac{k_x}{k_m+1}\right) + \phi \left[2\left(\frac{k_x}{k_m-1}\right) + \left(\frac{k_x}{k_m+1}\right)\left(\frac{k_x}{k_m-1}\right) \right]}{3\left(\frac{k_x}{k_m+1}\right) - 2\phi\left(\frac{k_x}{k_m-1}\right)} \quad (4-15)$$

由于大多数纳米管(线)的形状因子均满足 $p_s > 100$ 这一条件,因此式(4-15)在预测随机分散有纳米管(线)的复合物的导热系数方面具有应用价值。

碳纳米管的导热系数非常大,如果复合物的分散相是碳纳米管,一般情况下 $k_d \gg k_m$,这时 k_e/k_m 可表示为

$$\frac{k_e}{k_m} = \frac{3 + \phi\left(\frac{k_d}{k_m}\right)}{3 - 2\phi} \quad (4-16)$$

如果界面热阻为 R_c ,则用等价导热系数 k_x^e 和 k_z^e 代替 k_x 和 k_z , k_x^e 和 k_z^e 的表达式为^[31]

$$k_x^e = \frac{k_d}{1 + \frac{2R_c k_m}{d} \frac{k_e}{k_m}} \quad (4-17a)$$

$$k_z^e = \frac{k_d}{1 + \frac{2R_c k_m}{L} \frac{k_e}{k_m}} \quad (4-17b)$$

式中 d 和 L 分别为分散相的直径和长度。

Hamilton & Crossor 给出的经验关系式为^[32]

$$\frac{k_e}{k_m} = \frac{k_d + (n-1)k_m - (n-1)\phi(k_m - k_d)}{k_d + (n-1)k_m + \phi(k_m - k_d)} \quad (4-18)$$

式中 n 是和球形度相关的因子,填充相为圆柱状时, n 取 6。

4.5.2 复合物的热传导性质影响因素

纳米管(线)复合物的热传导性质主要和分散相和母体材料的物理化学性质以及二者的相容性和配比有关,影响复合物导热系数的因素包括分散相含量、温度条件、微结构、界面热阻、分散相的形状因子及其特征长

度有关。

4.5.2.1 分散相含量

合成不同纳米管(线)复合物基于不同的目的,比如热界面材料(TIM),希望所合成复合物的导热系数得到增加;而热电材料则需要抑制其热输运能力。可见,在母体中加入分散相,产生的效果对不同体系不同。图 4.24 给出的是在环氧树脂内添加单壁碳纳米管(SWNT)形成的纳米复合物导热系数随 SWNT 体积分数变化的情况,复合物分别采用把添加表面活性剂的 SWNT 水基悬浮液或 SWNT 有机溶剂基悬浮液与环氧树脂混合而合成,所合成的复合物相当均匀^[33]。

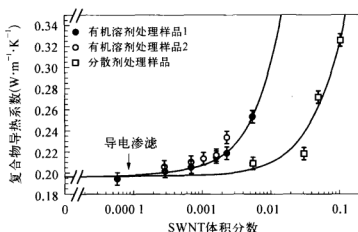


图 4.24 SWNT/环氧树脂复合物导热系数与 SWNT 体积分数关系图

图 4.24 结果表明,有机溶剂处理的样品在 $\phi=0.001\sim0.005$ 范围内, k 略有增加;在 $\phi=0.005$ 时,与纯环氧树脂相比, k 增加约 27%。与之相反,表面活性剂处理的样品在 $\phi=0.001$ 之下, k 未见增加;在 $\phi=0.1$ 时, k 比纯环氧树脂增加约 64%。有机溶剂处理的样品在 $\phi\approx0.0001$ 处电导率突然增大五个数量级,说明在该体积分数下电导率达到渗滤阈值,但对导热系数无明显影响。当 $\phi=0.005$ 时,导热系数随体积分数的增加呈非线性增大。然而,Moisala 等人的测试结果表明,SWNT/环氧树脂复合物的导热系数比环氧树脂本身的导热系数小^[34]。

4.5.2.2 温度

纳米管(线)复合物的热传导性质与温度的关系随体系的不同而不同。单壁碳纳米管(SWNT)/环氧树脂复合物的导热系数远大于母体环氧树脂的导热系数[图 4.25(a)],其值随温度的升高而增大。(SWNT)/环氧树脂复合物的导热系数增加量高于碳纤维(VGCF)/环氧树脂复合

物[图 4.25(b)]。在低于 280 K 温度范围内, (SWNT)/环氧树脂复合物的导热系数增加量随温度的升高而增大, 随后略有降低^[35]。

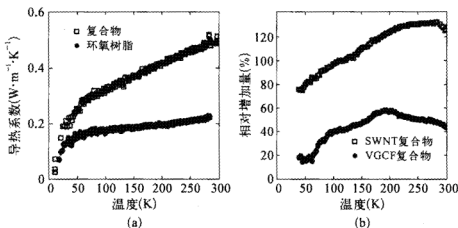


图 4.25 SWNT/环氧树脂复合物导热系数及其增加量与温度关系图

注: 质量分数为 1%

图 4.26 所示为热电半导体 Bi_2Te_3 纳米线与 Al_2O_3 纳米复合物热扩散率随温度变化的情况, 复合物内 Bi_2Te_3 纳米线的直径为 40 nm, 作为模板的阳极氧化的 Al_2O_3 的孔隙率为 30%, Bi_2Te_3 填充率高于 95%, 实验温度范围为 150~300 K^[36]。与 (SWNT)/环氧树脂复合物不同, Bi_2Te_3 纳米线/ Al_2O_3 复合物的热传导能力随温度的升高而降低。与 Al_2O_3 模板或 Bi_2Te_3 块体材料相比, Bi_2Te_3 纳米线/ Al_2O_3 复合物热扩散率大大降低。如果用有效介质理论来估算, Bi_2Te_3 纳米线的导热系数至少比其块体材料相应值小一个数量级, 这与 4.2.2 讨论的直径为 391 nm 的 Bi_2Te_3

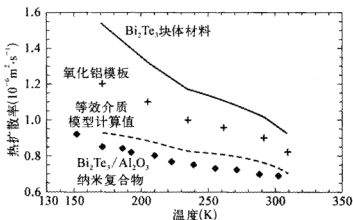


图 4.26 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合物热扩散率与温度关系图



纳米线的导热系数比其块体材料相应值小一个数量级的实验结果吻合。

4.5.2.3 微结构

复合物的微观结构是影响其物理性质的重要因素,热性能也不例外。由于制备技术和工艺条件的不同,或由于应用需要而有意采用特别的合成手段,使得纳米复合物的微结构各不相同,即使组分相同的复合物,其热传导性质也各不一样。图 4.27 表示的是 SWNT/环氧树脂复合物形貌与导热系数的情况。为降低碳管和环氧树脂的接触热阻,在制备该复合物时,首先制备 SWNT/PMMA 复合物;然后用氮气气化的方法去除 PMMA,形成单壁碳纳米管相互交接的骨架;最后通过渗透,形成 SWNT/环氧树脂复合物^[37]。渗透法制备的复合物和常规共聚法制备的复合物的形貌有很大的不同,这种不同对复合物的热学和电学性能产生显著影响。快速共聚法可以避免 SWNT 团聚,SWNT 在溶液中的分散情况基本反映 SWNT 在母体中的空间分布。一氧化碳高压分解方法 (HiPco) 制得的单壁碳纳米管形成的管束含有 ~ 10 根管,当 SWNT 含量较低时,声子传输需通过母体后再到纳米管,相应的界面热阻很大。而渗透法把环氧树脂注入 SWNT 骨架,会形成由环氧树脂母体包裹的富纳米管通道,这是一种双连续结构,如图 4.27(a)和(b)所示。富纳米管通道内的纳米管之间存在大量的紧密接触,声子优先从这些通道传输,减少了从纳米管到母体再到纳米管而产生的接触热阻,获得更高的导热系数。图 4.27(c)中 \blacksquare 代表 SWNT/PMMA 复合物、 \blacktriangle 代表 SWNT/环氧树脂复合物、 \blacklozenge 代表富纳米管区域、 \square 代表 SWNT/PE 复合物。很明显,富纳米管区域具有非常高的导热系数,渗透法合成的 SWNT/环氧树脂复合物

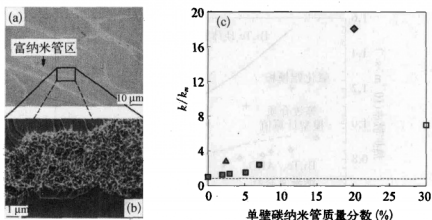


图 4.27 SWNT/环氧树脂复合物形貌(a和b)及导热系数图(c)

的导热系数高于共聚法合成的复合物,说明通过操控复合物的微观结构,可以达到改变其热传导性质的目的。

Choi 等人在合成 SWNT/环氧树脂复合物时,利用强磁场作用,使碳纳米管发生重排,从而形成具有不同微结构的 SWNT/环氧树脂复合物^[38]。图 4.28 给出了不同磁场作用下合成的 SWNT/环氧树脂复合物的导热系数随温度变化的情况,其中 CE-0T 代表没有磁场作用条件下合成的复合物、CE-25T 代表强度为 25T 磁场作用条件下合成的复合物、CE-25T_{||} 代表强度为 25T 磁场作用在碳管排列方向条件下合成的复合物。图中结果表明,即使在没有磁场作用条件下合成的复合物,质量分数为 3% 时,室温下的导热系数也比母体相应值大 300%。在磁场作用的方向上,碳纳米管发生重排,造成的结果是复合物的导热系数进一步增大。

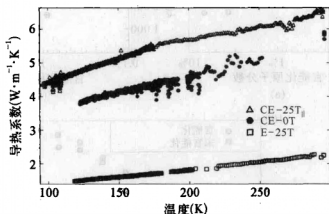


图 4.28 不同磁场作用下合成的 SWNT/环氧树脂复合物的导热系数

4.5.2.4 界面热阻

界面热阻是造成复合物导热系数降低的重要原因,特别对于分散相为具有非常大比表面积的纳米管/线形成的复合物。Du 等人^[37]利用渗滤法合成复合物,使分散相-SWNT 形成连续的骨架,纳米管之间的直接接触避免了纳米管到母体再到纳米管而产生的双重热阻,因此该技术是减小界面热阻的一种行之有效的技术。

分散相和母体之间存在高界面热阻的关键原因之一是二者之间的键合很弱,通过化学官能化,增强分散相和母体之间的键合,可有效降低界面热阻,提高复合物的导热系数。Shenogin 等人^[39]利用经典分子动力学方法研究了碳纳米管(CNT)表面官能化对界面热阻、CNT 导热系数以及



CNT/有机物复合物导热系数的影响,相关结果示于图 4.29。图 4.29(a)显示,随表面官能化原子比例的增加,界面热阻单调降低,特别在官能化原子比例小于 10% 范围内的情况。图 4.29 显示,当声子沿纳米管轴向传播时,官能化形成的化学键会起到散射中心的作用,使得纳米管本身的导热系数减小。可见,化学键合造成两方面的效果。图 4.29(c)显示,当碳管形状因子小于 1 000 时,化学官能化有助于复合物导热系数的提升;而当碳管形状因子大于 1 000 时,因化学官能化造成碳管本身导热系数降低对复合物导热系数的影响超过界面热阻。

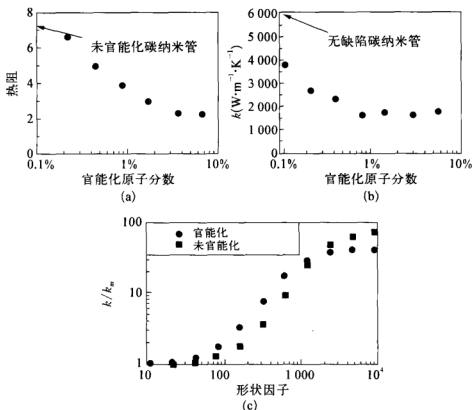


图 4.29 表面官能化对(a) 界面热阻、(b) 纳米管导热系数以及(c) 复合物导热系数的影响

4.5.2.5 纳米管/线特征尺度

尺度效应强烈影响纳米管/线的热传导性质,纳米线随直径的减小,载流子在表面的散射造成自由程的减小,降低了导热系数;而碳纳米管随直径的减小,管壁层数减少,界面散射不如层数多的影响大,导热系数反而增大。另一方面,在一定范围内,随长度增加,纳米管/线的导热系数增大。

同样,分散相纳米管/线的尺度会对纳米复合物的导热性能产生影响。图 4.30 给出以 Si 纳米线为分散相、以 Ge 为母体形成的 Si/Ge 复合物的导热系数,作为比较,图中同时给出了 Si/Ge 超晶格的导热系数。图 4.30(a)显示,随分散相 Si 纳米线特征长度的增加,复合物和超晶格的导热系数迅速增加,相比而言,复合物的导热系数大于超晶格的导热系数。类似地,图 4.30(b)数据表明,分散相 Si 纳米线的直径强烈影响复合物的导热系数,在相同 Si 原子含量为 20%的条件下,直径为 50 nm 的 Si 纳米线形成的化合物的导热系数比直径为 10 nm 的 Si 纳米线形成的化合物的相应值增大大约 3 倍^[40, 41]。

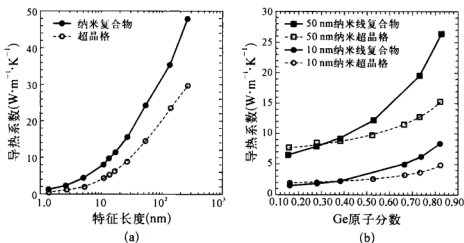


图 4.30 Si/Ge 复合物导热系数和(a) 特征长度及(b)组分的关系图

参考文献

- [1] 韩红梅,王太宏. 纳米线、纳米管的制备、表征及其应用[J]. 微纳电子技术 5 (2002) 1~10.
- [2] 郭敏,刁鹏,蔡生民. 有序纳米线/棒/管阵列材料的研究进展[J]. 化学通报 12 (2006) 883~891.
- [3] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354 (1991) 56-58.
- [4] X. Zhang, S. Fujiwara, and M. Fujii, Measurements of thermal conductivity and electrical conductivity of a single carbon fiber [J], Int. J. Thermophys. 21 (2000) 965-980.
- [5] S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, Unusually high thermal conduc-



- tivity of carbon nanotubes [J], *Physical Review Letters* 84(2000) 4613 - 4616.
- [6] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes [J], *Physical Review Letters* 87(2001) 215502.
- [7] Motoo Fujii, Xing Zhang, Huaqing Xie, Hiroki Ago, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Hidekazu Abe, and Tetsuo Shimizu, Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube [J], *Physical Review Letters* 95 (2005) 065502.
- [8] X. Zhang, H. Q. Xie, M. Fujii, K. Takahashi, H. Ago, T. Shimizu, and H. Abe, Thermal and electrical conductivity of a suspended platinum nanofilm [J], *Appl. Phys. Lett.* 86(2005) 171912.
- [9] Huaqing Xie, An Cai, and Xinwei Wang, Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays [J], *Physics Letters A* 369 (2007) 120 - 123.
- [10] T. Borca-Tasciuc, S. Vafaei, A. A. Borca-Tasciuc, B. Q. Wei, R. Vajtai and P. M. Ajayan, Anisotropic thermal diffusivity of aligned multiwall carbon nanotube arrays [J], *J. Appl. Phys.* 98(2005) 054309.
- [11] J. Hou, X. Wang, C. Liu, and H. Cheng, Development of photothermal-resistance technique and its application to thermal diffusivity measurement of single-wall carbon nanotube bundles [J], *Appl. Phys. Lett.* 88(2006) 181910.
- [12] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmit, and R. E. Smalley, Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films [J], *Appl. Phys. Lett.* 77(2000) 666 - 668.
- [13] L. Lu, W. Yi, and D. L. Zhang, A 3ω method for thermal conductivity and specific heat measurements [J], *Review of Scientific Instruments* 72(2001) 2996 - 3001.
- [14] W. Yi, L. Lu, D. Zhang, Z. Pan, and S. Xie, Linear specific heat of carbon nanotubes [J], *Phys. Rev. B* 59(1999) R9015.
- [15] Cheol Park, Zoubeida Ounaies, Kent A. Watson, Roy E. Crooks, Joseph Smith Jr., Sharon E. Lowther, John W. Connell, Emilie J. Siochi, Joycelyn S. Harrison, and Terry L. St. Clair, Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication [J], *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 303 - 308.
- [16] H. Xie, P. V. Pikhitsa, Y. J. Kim, W. Youn, I. S. Altman, J. G. Nam, S. J. Lee, and M. Choi, Entropically driven self-assembling of softened multi-

- walled carbon nanotubes into a reversibly water dispersible coherent solid [J], *Journal of Applied Physics* 99(2006) 104313.
- [17] Huaqing Xie, Thermal and electrical transport properties of a self-organized carbon nanotube pellet [J], *J. Mater. Sci.* 42(2007) 3695 - 3698.
 - [18] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes [J], *Phys. Rev.* B59(1999) R2514.
 - [19] X. Wang, Z. Zhong, and J. Xu, Noncontact thermal characterization of multiwall carbon nanotubes [J], *J. Appl. Phys.* 97(2005) 064302.
 - [20] P. M. Ajayan, M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Geobert, B. Q. Wei, H. Lezec, G. Ramanath, and T. W. Ebbesen, Nanotubes in a flash-Ignition and reconstruction [J], *Science* 296(2002) 705 - 707.
 - [21] Yan Zhang, James Christofferson, Ali Shakouri, Deyu Li, Arun Majumdar, Yiyang Wu, Rong Fan, and Peidong Yang, Characterization of heat transfer along a silicon nanowire using thermoreflectance technique [J], *IEEE Transactions on Nanotechnology* 5(2006) 67 - 73.
 - [22] Deyu Li, Yiyang Wu, Philip Kim, Li Shi, Peidong Yang, and Arun Majumdar, Thermal conductivity of individual silicon nanowires [J], *Applied Physics Letters* 83(2003) 2934 - 2936.
 - [23] Olivier Bourgeois, Thierry Fournier, and Jacques Chaussy, Measurement of the thermal conductance of silicon nanowires at low temperature [J], *Journal of Applied Physics* 101(2007) 016104.
 - [24] N. Mingo and D. A. Broido, Lattice thermal conductivity crossovers in semiconductor nanowires [J], *Physical Review Letters* 93(2004) 246106.
 - [25] Deyu Li, Amy Lucia Prieto, Yiyang Wu, Marisol S. Martin-Gonzalez, Angelica Stacy, Timothy Sands, Ronald Gransky, Peidong Yang, and Arun Majumdar, Measurements of Bi_2Te_3 , nanowire thermal conductivity and Seebeck coefficient, 21st International Conference on Thermoelectronics [C] (2002) 333-336.
 - [26] A. Huczko, Combustion Synthesis as a Novel Method for Production of 1-D SiC Nanostructure [J], *J. Phys. Chem.* B109(2005) 16244 - 16251.
 - [27] Koji Takahashi, Yohei Ito, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Motoo Fujii, Xing Zhang, and Andrzej Huczko, Thermal conductivity of SiC nanowire formed by combustion synthesis, Proceedings of the Asian Thermophysical Properties Conference [C], 21 - 24 August, 2007, Fukuoka, Japan, Paper No. 159.
 - [28] Scott T. Huxtable, David G. Cahill, Sergei Shenogin, Liping Xue, Rahmi



- Ozisik, Paul Barone, Monica Usrey, Michael S. Strano, Giles Siddons, Moonsub Shim and Pawel Keblinski, Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions [J], *Nature Materials* 2(2003) 731 - 734.
- [29] D. P. H. Hasselman and Lloyd F. Johnson, Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance [J], *Journal of Composite Materials* 21(1987) 508 - 515.
- [30] C.-W. Nan, Z. Shi, and Y. Lin, A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites [J], *Chemical Physics Letters* 375(2003) 666 - 669.
- [31] Ce-Wen Nan, Gang Liu, Yuanhua Lin, and Ming Li, Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites [J], *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3549 - 3551.
- [32] R. L. Hamilton and O. K. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems [J], *I & EC Fundamentals* 1(1962) 187 - 191.
- [33] M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, and A. G. Yodh, Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites [J], *Applied Physics Letters* 87(2005) 161909.
- [34] A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites [J], *Composites Science and Technology* 66(2006) 1285 - 1288.
- [35] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, Carbon nanotube composites for thermal management [J], *Appl. Phys. Lett.* 80(2002) 2267 - 2269.
- [36] D.-A. Borca-Tasciuc, G. Chen, A. Prieto, M. S. Martín-González, A. Stacey, Sands, M. A. Ryan and J. P. Fleurial, Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires embedded in amorphous alumina [J], *Applied Physics Letters* 85(2004) 6001 - 6003.
- [37] Fangming Du, Csaba Guthy, Takashi Kashiwagi, John E. Fischer, and Karen I. Winey, SWNT/PMMA infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity [J], *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 44(2006) 1513 - 1519.
- [38] E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li, and K. Dahmen, Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing [J], *Journal of Applied Physics* 94(2003) 6034 - 6039.
- [39] S. Shenogin, A. Bodapati, L. Xue, R. Ozisik, and P. Keblinski, Effect of

- chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites [J], Appl. Phys. Lett. 85(2004) 2229 - 2231.
- [40] Ronggui Yang and Gang Chen, Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites [J], Physical Review B 69(2004) 195316.
- [41] Ronggui Yang, Gang Chen, and Mildred S. Dresselhaus, Thermal conductivity of simple and tubular nanowire composites in the longitudinal direction [J], Physical Review B 72(2005) 125418.

第五章

纳米颗粒复合物的热传导性质

5.1 概 述

纳米颗粒的尺度在任何方向上都没有延伸性,载流子在三个方向的传输均受限制,三个方向的尺度均小于热载流子的平均自由程,相应的输运性质在三个方向上均表现出尺度效应,因此纳米颗粒属于零维材料。就单个纳米颗粒而言,内部的热输运在现实应用上意义不大,纳米颗粒往往用来合成纳米复合材料,因此纳米颗粒复合材料内的热输运具有重要的应用价值。

2.7 节讨论了一个被基体材料包围的纳米颗粒均匀发热后,使得基体材料内部激发热载流子,如电子和声子。与热辐射类似,激发出来的载流子可看作是从颗粒发射出来的,后续的载流子传输过程决定了传热速率和温升,从而得到纳米颗粒的有效导热系数 $k_{eff} = k(3\delta_1/4)/(3\delta_1/4 + 1)$, 其中 k 是相应体材料的导热系数, δ_1 指颗粒半径和平均自由程的比值。值得注意的是,因为纳米颗粒内部始终达不到统计意义上的局部平衡,Fourier 定律无法建立,因此, k_{eff} 不是纳米颗粒本身的物理量。

纳米颗粒尺度小,比表面积大,具有大尺度颗粒所没有的独特性质,常用来作为添加剂合成复合物,以改变材料的力学、电学、光学和热学性质。微纳尺度热功能材料广泛应用于航空、微电子以及能源利用等高新技术领域,微纳尺度热功能材料的制备和性能研究是当前材料和热物理研究领域的热点方向之一。在航天器热阻涂层(Thermal barrier coating: TBC)中加入纳米尺度颗粒,在提升其机械性能同时降低复合物的有效导热系数,能更好地满足需求;把高导热的金属或非金属纳米颗粒加入到聚合物内可制备成用于微电子器件的热界面材料(Thermal interface material: TIM);纳米复合热电材料(Thermoelectric material: TEM)的导热系数大大低于常规热电材料,这有助于提升优值系数;在传统流体介质中

添加纳米颗粒而制得的纳米流体(nanofluid),综合换热能力大大改善,可望应用于高效换热系统中;而纳米孔(nanoporous)材料因其超低的导热系数,将在保温节能领域发挥重要作用。微纳尺度热功能材料的优异性质和广泛应用源自纳米尺度效应产生的新现象和新的物理机制,本章将分别介绍固体纳米颗粒复合物、纳米流体以及纳米孔材料结构特点以及热输运性质。

5.2 固体纳米颗粒复合物

5.2.1 复合物的有效导热系数

复合物综合了分散相和基体材料的特殊性质,在工业领域有着广泛的应用。和复合物的其他输运性质一样,有效导热系数不仅具有理论意义,而且具有非常重要的现实价值。一般情况下,复合材料的有效导热系数不仅与组成相的导热系数有关,而且还和每个相的相对含量以及它们的分布、排列、取向等有关。

复合物的有效导热系数的理论研究可以追溯的一百多年前,Maxwell首次推导得到球形颗粒随机分散在基体物质内形成混合物的有效导热系数 $k_e^{[1]}$,其表达式为

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\phi \frac{k_p - k_0}{2k_0 + k_p - \phi(k_p - k_0)} \quad (5-1)$$

式中 k_p 和 k_0 分别是基体物质和分散相球形颗粒的导热系数, ϕ 是球形颗粒的体积分数。

在Maxwell之后的时间里,研究者开展了大量的工作,考察了球形颗粒、柱状颗粒及椭圆形颗粒等不同形状分散相的复合物体系,建立了各种各样的模型。以下列举的是部分研究者及他们对一些复合物建立的有效导热系数模型的表达式,这些表达式均能较好地解释某些混合物体系。

(1) Rayleigh 1892(球形、简单立方排列)^[2]

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\phi \frac{k_p - k_0}{2k_0 + k_p - \phi \left(1 + 3.939\phi^{\frac{2}{3}} \frac{k_p - k_0}{4k_0 + 3k_p} \right) (k_p - k_0)} \quad (5-2)$$



(2) Wiener 1912(任意形状颗粒)^[3]

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + (1+u)\phi \frac{k_p - k_0}{uk_0 + k_p - \phi(k_p - k_0)}, 0 \leq u \leq \infty \quad (5-3)$$

(3) Fricke 1924^[4], Fricke 1953^[5](椭球形颗粒)

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + \frac{1}{3}\phi \sum_{i=a, b, c} \frac{k_p - k_0}{k_0 + d_{pi}(k_p - k_0)} \quad (5-4)$$

(4) Bruggeman 1935(球形颗粒)^[6]

$$1 - \phi = \frac{k_p - k_e}{k_p - k_0} \left(\frac{k_0}{k_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5-5)$$

(5) Bruggeman 1935^[6], Bottcher 1945^[7], Landauer 1952^[8](球形颗粒)

$$(1 - \phi) \frac{k_0 - k_e}{2k_e + k_0} + \phi \frac{k_p - k_e}{2k_e + k_p} = 0 \quad (5-6)$$

(6) Polder and Van Santen 1946^[9], Taylor 1965^[10], Taylor 1966^[11](椭球形颗粒)

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + \frac{1}{3}\phi \sum_{i=a, b, c} \frac{k_p - k_0}{k_0 + d_{pi}(k_p - k_e)} \frac{k_e}{k_0} \quad (5-7)$$

(7) Kemer 1956^[12], Pauly and Schwan 1959^[13], Lamb 1978^[14], Benveniste and Milch 1991^[15], Yu and Choi 2003^[16], Wang 2003^[17](球形颗粒)

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\phi \frac{k_p - k_0}{2k_0 + k_p - \phi(k_p - k_0)} \quad (5-8)$$

(8) Van de Hulst 1957^[18], Lu and Song 1996^[19], Xue 2000^[20](带“壳”球形颗粒)

$$(1 - \phi) \frac{k_0 - k_e}{2k_e + k_0} + \phi \frac{k_c - k_e}{2k_e + k_c} = 0 \quad (5-9)$$

(9) Hamilton and Crosser 1962(任意形状颗粒)^[21]

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\Psi^{-1}\phi \frac{k_p - k_0}{(3\Psi^{-1} - 1)k_0 + k_p - \phi(k_p - k_0)} \quad (5-10)$$

(10) Jeffrey 1973(球形颗粒)^[22]

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\phi \left[1 + \phi \frac{\sigma_1(2k_0 + k_p) + (k_p - k_0)}{2k_0 + k_p} \right] \frac{(k_p - k_0)}{2k_0 + k_p} \quad (5-11)$$

(11) Granqvist and Hunderi 1977^[23], Granqvist and Hunderi 1978^[24](椭圆形颗粒)

$$(1 - \phi) \frac{k_0 - k_e}{2k_e + k_0} + \frac{1}{9} \phi \sum_{i=a, b, c} \frac{k_p - k_e}{k_e + d_{pi}(k_p - k_e)} = 0 \quad (5-12)$$

(12) Landauer 1978(球形颗粒)^[25]

$$(1 - \phi_s - \phi) \frac{k_0 - k_e}{2k_e + k_0} + \phi_s \frac{k_s - k_e}{2k_e + k_s} + \phi \frac{k_p - k_e}{2k_e + k_p} = 0 \quad (5-13)$$

(13) Davis 1986(球形颗粒)^[26]

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\phi(1 + \phi\sigma_1) \frac{k_p - k_0}{2k_0 + k_p - \phi(k_p - k_0)} \quad (5-14)$$

(14) Benveniste 1987^[15], Hasselman and Johnson 1987^[27](考虑接触热阻的球形颗粒)

$$\frac{k_e}{k_0} = 1 + 3\phi \frac{k_p^R - k_0}{2k_0 + k_p^R - \phi(k_p^R - k_0)} \quad (5-15)$$

在复合物体系中,分散相和基体材料之间的界面性质对整体性质有着至关重要的影响。界面有三类,第一类是在颗粒表面覆盖一层第三种材料,以改善分散相和基材之间的润湿性或强化某种输运性质,涂覆材料的性质和分散相及基材都不同。当涂覆材料的导热系数同时大于分散相和基材时,复合物的热输运能力要高于无涂覆的情况。第二类是由于合成的原因,颗粒和基材之间存在脱附,这种情况常出现在分散相和基材热膨胀不匹配的时候,脱附将导致颗粒和基材之间存在一层气态膜,而该膜的导热系数一般比颗粒和基材都要低,这时在界面处产生明显的热阻。第三类是颗粒表面没有涂覆,而且颗粒和基材之间结合良好,但界面处仍存在热阻,即 Kapitza 热阻。

在考察界面热阻对 k_e 的影响时,前两类界面可以用一个和界面层厚度无关的传热系数表示,后一种界面假设为厚度为零但存在热阻,界面处的温度不连续。Hasselman 和 Johnson 在推导复合物导热系数时,考虑了界面热阻,这样他们所得分散相为球形颗粒的 k_e 表达式如下^[27]:



$$k_e = k_0 \frac{\left[2 \left(\frac{k_d}{k_0} - \frac{k_d}{rK_c} - 1 \right) \phi + \left(2 + \frac{2k_d}{rK_c} + \frac{k_d}{k_0} \right) \right]}{\left[\left(1 + \frac{k_d}{rK_c} - \frac{k_d}{k_0} \right) \phi + \left(2 + \frac{2k_d}{rK_c} + \frac{k_d}{k_0} \right) \right]} \quad (5-16)$$

式中 r 为填充相的半径, ϕ 为填充相的体积分, K_c 为界面处的热导。 K_c 与界面热阻 R_c 之间的关系为 $K_c = 1/R_c$ 。

Chiew 和 Glandt^[28]、Auriault 和 Ene^[29]、Goncalves 和 Kolodziej^[30] 以及 Lu 和 Song^[19] 等等也都建立了相应的理论模型, 具体的推导过程和结果请感兴趣的读者参考相关文献。

5.2.2 纳米颗粒复合物

与一般两相复合物不同的是, 纳米颗粒复合物因其分散相颗粒尺度小, 尺度效应造成纳米颗粒复合物有效导热系数的行为不同于一般复合物。首先, 纳米颗粒因尺度效应, 本身的热输运能力要小于相应块体材料, 这将影响到 k_e ; 其次, 纳米颗粒的比表面积 (SSA) 比 mm 乃至 μm 尺度颗粒大好几个数量级, 这意味着纳米颗粒复合物内存在大量的界面, 界面热阻将是影响 k_e 的主要因素之一; 再者, 纳米颗粒内载流子的输运是非线性和弹道式的, 载流子在传输过程中有可能直接进入基材, 导致复合物内载流子输运行为的改变, 从而影响到 k_e 。

5.2.2.1 纳米复合热阻涂层

热阻涂层是将低导热系数的陶瓷材料以涂层的方式涂覆在合金的表面, 以降低在高温环境下工作的部件的表面温度, 这不仅可以延长部件的使用寿命, 而且可以使现有的耐热合金材料在某些不能承受的高温环境下的使用成为可能。热阻陶瓷涂层兼具抗氧化腐蚀、耐冲刷等性能, 具有广阔的应用前景。例如在航空发动机涡轮叶片上涂覆热阻涂层, 可降低叶片表面温度, 提高抗氧化腐蚀、耐磨损性能, 延长使用寿命, 因此航空航天领域对热阻涂层的需求非常迫切。

低导热系数是热阻涂层一项非常重要的技术指标, 只有使用导热系数极低的材料作为热阻涂层, 才能用很薄的涂层获得设计需要的隔热效果, 这样, 部件的重量就不会因涂覆热阻涂层而增加太多。目前在航空发动机叶片上使用的隔热层多为氧化钇稳定的氧化锆 (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) 陶瓷组成, 其中氧化钇的质量分数为 7%~9%。制备方法主要有离子喷涂及电子束物理气相沉积。研究表明, YSZ 陶瓷的导热

能力随密度的减小或孔隙率的增加而降低,然而孔隙率的增加会造成环境中腐蚀性成分容易通过 YSZ 层扩散到黏结层(多为 MCrAlY 层),使得黏结层氧化而导致热阻涂层加速失效。另外孔隙率的增加还可能降低热阻涂层的抗冲刷能力。因此需要改变利用降低 YSZ 密度来提高其隔热效果的做法。

近年来,研究者把注意力转移到合成纳米结构的热阻涂层上,纳米复合热阻涂层具有导热系数低、热膨胀系数大以及力学性能高等优点^[31],这种涂层一般由尺寸为几十纳米的颗粒和尺寸为几微米的孔隙组成,图 5.1 是纳米 YSZ 热阻涂层表面的扫描电镜(SEM)图,制备涂层的原料的颗粒尺度为 15~35 nm,采用离子喷涂合成,随高温热处理时间的延长,颗粒有所长大^[31]。

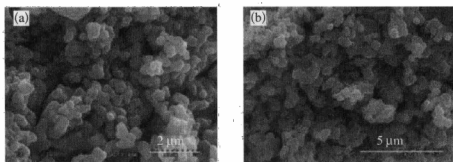


图 5.1 YSZ 纳米热阻涂层表面 SEM 图

(a) 1 100℃处理 45 h; (b) 1 100℃处理 100 h

纳米复合热阻涂层具有低导热系数的原因在于热载流子在其内部的运输机制与常规涂层不同,首先,大量存在的界面造成声子的不断散射;其次,纳米颗粒尺度和辐射波长相当,界面对光子的传播起到散射作用,降低了高温下因辐射造成的热运输。

5.2.2.2 纳米复合热界面材料

随着电子设备不断将更强大的功能集成到更小组件中,温度控制已经成为设计中至关重要的挑战之一,即在架构紧缩,操作空间越来越小的情况下,如何有效地带走更大单位功率所产生的更多热量。设计者们一直致力于提高各类服务器的 CPU 速度和处理能力,这就需要微处理器不断地改善散热性能。同样,在其他应用领域,诸如视频游戏控制台、图像设备以及需要更高性能支持高清晰图像的数字应用中,也有对更强的计算性能的需求。于是,芯片制造商比以往任何时候更关注热界面材料(Thermal Interface Materials; TIM)和其他能够带走多余热量的技术,



这些热量对组件稳定性和寿命均有反作用。众所周知,接合处的操作温度对电路(晶体管)耐用性有极大影响,温度小幅降低($10^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$)便能够使设备寿命增加两倍。更低的操作温度同样能缩短讯号延迟,从而有助于提高处理速度。此外,更低的温度还能减少设备的闲置功率耗散(耗散功率),从而减少总功率耗散热。

目前可用的热界面材料有很多种,包括环氧化物、相变材料(PCM)、膏和凝胶以及软性硅胶导热绝缘垫等。但是这些聚合物材料的导热系数都很低,难以迅速带走元器件运行时产生的热量,因此提升这些热界面材料的导热系数成为迫切需求。近几年,研究者开始把注意力转移到在传统热界面材料中添加高导热的纳米颗粒,以增强热界面材料的导热能力。图 5.2 表示的是在聚合物内添加纳米颗粒形成纳米复合热界面材料的示意图^[32]。在颗粒含量很少时,纳米颗粒基本上呈单分散状态;随颗粒含量增加,颗粒之间间距减小。与大颗粒分散相相比,相同含量条件下,纳米颗粒之间的间距更小,容易形成渗滤结构,而且纳米颗粒比表面积大,容易形成传热通道。

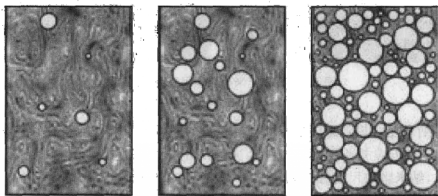


图 5.2 纳米复合热界面材料微结构示意图

5.2.2.3 纳米复合热电材料

超晶格结构可以大大降低导热系数(详见 3.2.4 节),在第七章中我们将会看到导热系数的减小有利于热电材料优值系数(figure of merit),即 ZT 值的提升。在超晶格结构中,导热系数的减小主要源自界面处声子连续不断地散射。根据这一结论,很自然推断纳米复合热电材料是替代超晶格结构,用于提升 ZT 值的低成本材料。纳米复合热电材料可以有两种组成形式,第一种形式是纳米颗粒或纳米线填埋在基体材料中;第二种形式是两种纳米颗粒组成的复合物^[33]。实验结果表明,包含纳米结

构的热电材料的确具有很大的 ZT 值^[34]。在 SiGe 合金内添加 BN 和 B_4C 纳米颗粒,导热系数明显降低,然而,复合物的电导率同时降低,相应的 ZT 值增加不明显,这是因为加入的非活性颗粒的带隙非常大,高的电势造成电子散射。为达到降低导热系数而不恶化电子输运能力,可选用点阵性质差别大的组成材料,而忽略电子性质的差别。实验结果表明,在垂直于 Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超晶格方向和平行于 $PbTe/PbSeTe$ 量子点超晶格方向上电导率无明显降低^[35, 36],说明通过适当选择电子性质的不匹配,可使电子的输运性质保持块体材料水平,甚至有可能由于界面充当能量过滤和量子化障碍而超过块体材料。

虽然纳米复合物非常有前景,但是目前仍缺少用来设计纳米复合热电材料的理论模型。纳米复合物内电子和声子的输运的模拟仍存在大量的挑战。首先,在建模时是否需要考虑纳米结构内输运过程的波动效应;其次,研究纳米复合物的热电性质需要对包含纳米颗粒或纳米线的整个复合物结构进行模拟,而纳米颗粒的尺寸和位置的分布变化很大,为准确模拟输运过程,模拟对象应尽可能大,最好是和所模拟的样品大小一致。这样一个多尺度问题的模拟需要大量的计算时间和内存。Boltzmann 方程精确解和 Monte Carlo 方法某些情况下可以预测纳米复合物的导热系数^[33]。

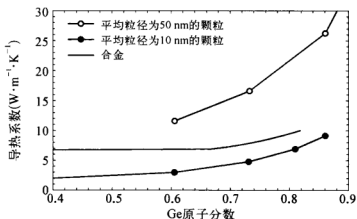


图 5.3 纳米复合物导热系数与颗粒含量及尺度关系图

图 5.3 给出了 Si 纳米颗粒埋在 Ge 母体内形成 $Si_{1-x}Ge_x$ 纳米复合物的导热系数^[33]。对于给定的 Si 纳米颗粒,Ge 的原子分数越低,纳米复合物的导热系数越大。由于 Ge 的导热系数低于 Si,照理复合物的有效导热系数应随 Ge 的含量减小而增大,可见纳米复合物的输运行为与大

尺度复合物不同。这是由于声子在纳米颗粒和母体材料内弹道式输运造成的。图 5.3 中结果还表明,随纳米颗粒尺度的减小,复合物的导热系数降低。同时,含 10 nm 的 Si 纳米颗粒的复合物的导热系数远小于相同组分合金材料,说明纳米复合物是降低导热系数的有效途径,通过合成纳米复合物,可望获得高效率热电材料。

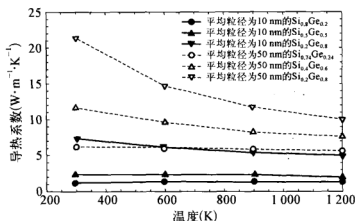


图 5.4 纳米复合热电材料导热系数和温度关系图

图 5.4 表示的是纳米复合热电材料导热系数随温度变化的情况。不同温度下,声子在界面处的散射导致纳米复合物的导热系数温度依赖关系和相应块体材料有很大的不同。

5.3 纳米流体

5.3.1 纳米流体系统

热能利用过程涉及工业的各个领域,包括动力、冶金、石油、化工等传统主体工业领域以及汽车、电子、航空、核能等高新技术工业领域。近年来,随着科学技术的高速发展和能源环境问题的日益严峻,热交换系统的传热负荷和传热强度日益增大,热交换设备的结构尺寸限制及使用环境也日益苛刻,对换热系统的高效低阻紧凑的性能指标的要求越来越高,对强化传热技术提出新的和更高的要求。比如汽车发动机的冷却、大功率电子元件的散热、强激光镜的冷却、航天器的热控等等。因此,迫切需要研发体积小、重量轻、传热性能好的高效紧凑式换热设备,以满足高负荷传热和特殊条件下强化传热的要求。

以往强化传热技术的研究主要从增加换热面积、优化制造工艺以及主动外力辅助等方面入手,这些技术往往需要更大的换热系统或附加消耗能量,不符合系统向小型化和低能耗方向发展的趋势。因此,迫切需要开发新型高效的换热介质。切合这一需要,美国 Argonne 国家实验室的科学家于 1995 年首次提出“纳米流体”的概念并探讨了纳米流体用于强化传热的可行性^[37],这是结合新兴纳米技术和传统热能工程的开创性研究。

所谓纳米流体,是指把金属或非金属纳米粉体分散到水、醇、机油等传统换热介质中,制备成均匀、稳定、高导热的新型换热介质(图 5.5)。纳米颗粒尺寸小、比表面积大,其优异性能和应用前景得到广泛重视。把纳米粉体加入到流体工质中制备成分散性好且均匀的纳米流体力工质,其导热和比热等热物理性能均大幅度提高,从而显著改善传热性能,将其应用于换热系统,可望极大提高换热效率。此外,纳米流体力工质的另一个特点是固液两相均匀分布且能长期稳定,从而避免了在传统流体力工质中添加微米尺度固体颗粒时易积淀,导致在小径管道内阻塞的缺点,因此,纳米流体介质是一种具有广阔应用前景的高效新型换热介质材料。

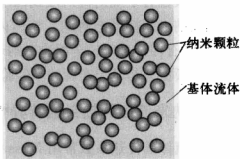


图 5.5 纳米流体组成示意图

制备纳米流体一般有两种技术,即两步法和单步法。在两步法中,通过各种技术首先制备得到纳米颗粒,再进一步把纳米颗粒进行处理后,分散到基体流体中,形成均匀稳定的纳米流体,在分散过程中,需用到磁力搅拌和超声混合,并常常结合表面活性剂的使用。单步法是指制备的纳米颗粒直接沉积到基体流体内,混合形成均匀稳定的纳米流体。单步法又分为两类:气相沉积法^[38]属物理合成和还原法^[39]属化学合成。

国内外不少知名大学和先进研究机构的项目组相继开展了纳米流体强化传热相关的研究。研究的纳米流体系统包括氧化铝、碳化硅、氧化铜、碳管、氧化硅、氧化钛或铜等纳米粉体加入到水、醇或机油等基体流体中而制备成的纳米流体,研究的热物理和传热性能包括导热系数、对流换热系数、沸腾传热临界热流、吸附制冷性能、热管换热性能等^[38~47]。Choi 指出,相同的热负荷下,若要使散热器的传热效率提高 2 倍,使用传统流体作为传热介质时,需要增加 10 倍泵功率,而使用导热



系数增大了 3 倍的纳米流体作为传热介质时,则几乎不需要增加泵功率^[37]。Eastman 等人^[38]测试了含有直径约为 10 nm 的铜纳米颗粒的纳米流体的导热系数,结果显示,仅仅以 0.3% 的体积比在乙二醇中添加铜纳米颗粒,形成的纳米流体导热系数比乙二醇提高 40% 以上。在水中添加 2% 的铜纳米颗粒,相同雷诺数下管内流的换热系数提高 60%,而流阻系数几乎不增加^[43]。Lee 等人尝试结合纳米流体和微型换热器建立高效冷却系统,并用于解决高强度 X 射线照射下镜片的散热,结果显示,在优化的换热器结构下,冷却强度可以达到 30 MW/m^2 ^[45]。Hu 等人的研究表明,纳米颗粒有可能起到润滑作用,可减小流动摩擦阻力,起到抗磨损的作用^[48]。

国内外研究者对纳米流体强化传热的机制进行了探索,一般认为,固液界面处液体分子规则排列,纳米颗粒布朗运动,纳米颗粒内能量非线性传输以及纳米颗粒形态对纳米流体内传热行为有重要影响^[17, 49~52]。然而,迄今没有理论可以较全面诠释纳米流体强化传热的特异性,5.3.4 节中讨论的模型只是基于实验的半经验的理论。

5.3.2 纳米流体导热系数特异性及影响因素

流动流体的传热系数常用 Nusselt 数表示,Nusselt 数和流体的导热系数直接相关。因此,评估纳米流体的传热能力,导热系数是首先需要考虑的参数。虽然纳米流体概念的提出仅有短短十来年,但各国研究者对纳米流体导热系数的测试展开了大量的实验,研究对象涉及多种类纳米颗粒分散在不同基体流体中制备得到的纳米流体。影响纳米流体导热系数的因素包括固相体积分数、固相材料、纳米颗粒尺度、纳米颗粒性质、基体流体、实验温度、分散剂以及酸碱度等,本节将就这些因素对纳米流体导热系数的影响分别进行讨论。

5.3.2.1 固相体积分数的影响

图 5.6 表示的是纳米流体导热系数 k_{nf} 与基体流体导热系数 k_0 的比值 k_{nf}/k_0 随纳米颗粒体积分数 ϕ 变化的情况,图中所有纳米流体的基体流体均为去离子水(H_2O)。图 5.6(a)中纳米流体的固相为纳米氧化铝(Al_2O_3)颗粒,数据来自七个不同研究小组的实验结果,不同研究小组使用的纳米颗粒的尺度和实验温度各不相同^[40~42, 53~57]。图 5.6(b)中纳米流体的固相为纳米氧化铜(CuO)颗粒,数据来自几个不同的研究小组,组成纳米流体的颗粒尺度和测试温度不同研究小组各不相同。

同^[40,42, 54, 57, 58, 59]。总体上,随纳米颗粒添加量的增加,纳米流体的导热系数增大。为使纳米流体的黏度不至于增加太多,氧化物纳米流体的固相体积分数 ϕ 一般低于4%~5%,典型的导热系数相对增加量为30%。类似地,其他基体流体和不同纳米颗粒组成的纳米流体系统的导热系数随固相体积分数的增加而增大。

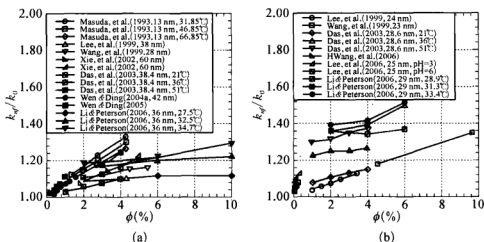


图 5.6 k_{nf}/k_0 与 ϕ 的关系图

(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$

5.3.2.2 固相材料的影响

纳米颗粒材料对 k_{nf}/k_0 的影响示于图 5.7, 图 5.7(a) 和 5.7(b) 中基体流体均为乙二醇(EG), 图 5.7(a) 的分散相为两种金属(Fe 和 Cu)和一种氧化物(Al_2O_3) 纳米颗粒^[38, 41, 60, 61], 图 5.7(b) 的分散相为氧化物(CuO 和 Al_2O_3)、碳化物(SiC)和金属合金($\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$) 纳米颗粒^[40~42, 62], 各图内纳米流体固相体积分数基本接近, 图 5.7(a) 中的纳米 Cu 颗粒是用一步法制得的^[38]。在非常低体积分数下, 所有纳米流体的导热系数的增加量都很小, 分散相材料的影响无法显现; 随浓度的提高, 金属纳米流体的 k_{nf}/k_0 将超过氧化物纳米流体; 尤其在较高体积分数下, 金属纳米流体的 k_{nf}/k_0 比氧化物纳米流体大十倍以上, 如图 5.7(b) 中体积分数为 2.5% 的 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$ 纳米流体的导热系数比纯 EG 高出 115%。实验结果表明, 含金属纳米颗粒的纳米流体是纳米流体开发和应用的研发方向。当然, 由于纳米颗粒非常活泼, 在制备金属纳米流体过程以及纳米流体后期应用中, 很难确保颗粒表面不被氧化。而添加保护层将有助于解决金属纳米颗粒表面的氧化问题。

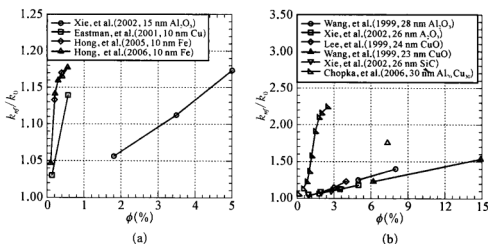


图 5.7 k_{nf}/k_0 与纳米颗粒材料关系图

5.3.2.3 纳米颗粒尺度的影响

尺度效应是纳米颗粒最主要的特征,然而纳米颗粒的大小又是如何影响纳米流体的导热系数呢?图 5.8 表示了纳米颗粒直径 d 对 k_{nf}/k_0 的影响,图 5.8(a)和(b)中分散相均为 Al_2O_3 纳米颗粒,其粒径范围为 28~60 nm,图 5.8(a)中基体流体为 H_2O ,图 5.8(b)中基体流体为 EG^[40~42, 54]。图中实验结果显示, k_{nf}/k_0 随 d 的变化不是单调的, Das 等人^[54]和 Lee 等人^[40]均使用 $d = 38$ nm 的 Al_2O_3 颗粒为分散相,他们的实验结果相当一致,而 $d = 60$ nm 的 Al_2O_3 颗粒为分散相形成的纳米流体具有较高的 k_{nf}/k_0 ,但是很难就此判断粒径较大的纳米颗粒有利于形成

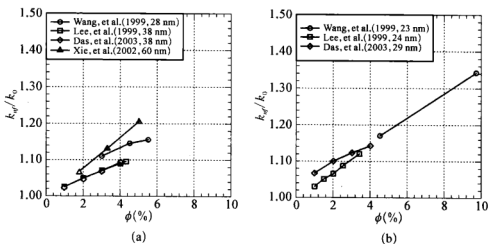


图 5.8 k_{nf}/k_0 与纳米颗粒尺度关系图

高导热系数的纳米流体,因为 $d = 28 \text{ nm}$ 的 Al_2O_3 颗粒为分散相形成的纳米流体的 k_{nf}/k_0 处于 $d = 60 \text{ nm}$ 和 $d = 38 \text{ nm}$ 之间。

理论预测表明,粒径越小,形成的纳米流体的 k_{nf}/k_0 越大,然而实验结果与该预测并不一致,说明纳米流体内部导热行为具特异性。出现上述现象的原因可能与纳米颗粒的团聚有关,具体的机制需要实验和理论两方面的进一步研究。

5.3.2.4 纳米颗粒性质的影响

纳米颗粒形状对 k_{nf}/k_0 的影响示于图 5.9,图 5.9(a)中为 SiC/EG 纳米流体^[63],图 5.9(b)中为 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体^[64]。图 5.9(a)和(b)数据均显示,与球形纳米颗粒相比,圆柱状颗粒有利于导热系数的提升,这主要是由于长条形颗粒在流体内部形成网格,增加了热量的传输。可见,虽然球形纳米颗粒更加普遍,而且成本较低,但是,上述实验结果说明,长条形颗粒作为分散相可能是纳米流体开发方向之一。

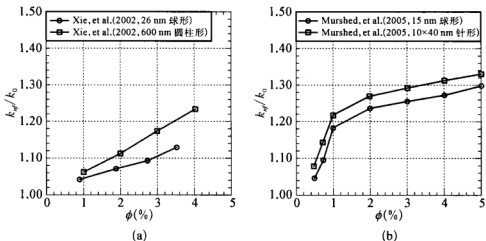


图 5.9 k_{nf}/k_0 与纳米颗粒形状关系图

5.3.2.5 基体流体

图 5.10 所示的是纳米流体导热系数 k_{nf}/k_0 随基体流体导热系数 k_0 变化的情况,图中所有纳米流体的固相都是比表面积为 $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 Al_2O_3 纳米颗粒($\alpha\text{A}-25$),固相体积分数都是 5.0% ,图 5.10(a)中基体流体分别为液压油(PO)、EG、甘油(Gly)和 H_2O ,图(b)中基体流体为乙二醇和水的混合物^[65]。图 5.10(a)中结果显示,随 k_0 的增加, k_{nf}/k_0 相应减小。 $\alpha\text{A}-25/\text{PO}$ 的导热系数相对增加量最大,在固相体积分数为 5.0% 时,已达 38.4% ,而 $\alpha\text{A}-25/\text{H}_2\text{O}$ 的导热系数相对增加量仅为

22.3%。为进一步研究 k_{nf}/k_0 同 k_0 的关系,谢华清在实验中分别配制了不同体积分数 EG-H₂O 的液-液混合物做分散介质,并测量了 α A-25 颗粒分散其中形成纳米流体的导热系数^[65]。图 5.10(b)分别给出了 α A-25/EG-H₂O 固-液-液三元混合物的 k_{nf}/k_0 。与图 5.10(a)结果类似,随 k_0 的增加, k_{nf}/k_0 相应减小;纯 EG 为基体流体时纳米流体系列的 k_{nf}/k_0 最大,而纯水为基体流体时纳米流体系列的 k_{nf}/k_0 最小。

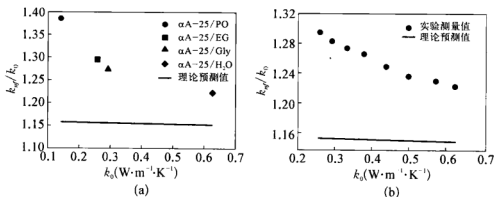


图 5.10 k_{nf}/k_0 与 k_0 关系图

5.3.2.6 实验温度

与基体流体相比,纳米流体的导热系数受温度的影响更加敏感,同样,纳米流体的导热系数增加量具有很强的温度依赖性。图 5.11 给出了不同温度下的 k_{nf}/k_0 ,图 5.11(a)中是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体,图 5.11(b)中是 $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体^[54]。由图可见,不管是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 还是 $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$ 纳

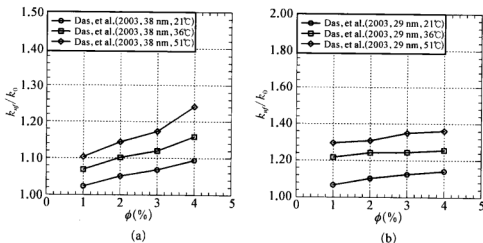


图 5.11 k_{nf}/k_0 与温度关系图

米流体, k_{nf}/k_0 均随温度的升高而明显增加。当然, 对于不同的纳米流体系统, k_{nf}/k_0 随温度变化情况有所不同, 需要更多的实验进行探讨。

5.3.2.7 分散剂

在制备纳米流体时, 为避免纳米颗粒团聚, 加入分散剂是常用的方法, 分散剂在改变纳米颗粒分散性的同时, 也改变了纳米流体综合物化性质。由于分散剂种类、纳米流体固相含量等相关因素的耦合作用, 关于分散剂对 k_{nf}/k_0 影响, 不同文献报道的结果一致性较差。然而, 大部分的研究表明, 分散剂有助于提升纳米流体的导热系数。图 5.12 比较了纳米流体含有和没有分散剂时 k_{nf}/k_0 的不同。图 5.12(a)^[38] 和 (b)^[66] 中的结果均显示, 分散剂的加入, 使得 k_{nf}/k_0 得到很大的提高, 说明在制备纳米流体时, 可以考虑通过添加适当的分散剂以改善纳米流体的强化传热性质。当然, 在选择分散剂时, 还要确保分散剂的加入, 不至于影响纳米流体的使用性, 比如高温稳定性、环境相容性等。

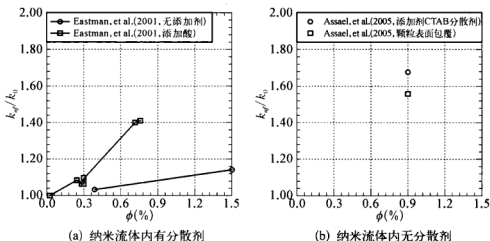


图 5.12 k_{nf}/k_0 与分散剂关系图

5.3.2.8 酸碱度

图 5.13 给出了不同酸碱度 pH 值下纳米流体的导热系数, 图中所有纳米流体的基体流体都是 H_2O , 图 5.13(a) 中分散相为 Al_2O_3 ^[41], 图 5.13(b) 中分散相为 CuO ^[59]。两图中的实验结果来自两个不同的研究小组, 使用的分散相也不同, 但都得到类似的结果, 即随 pH 值的升高, k_{nf}/k_0 增大。谢华清认为这与纳米颗粒间的相互作用和布朗运动有关。未加分散剂的悬浮液靠静电排斥稳定, 纳米 Al_2O_3 分散到 H_2O 中, 颗粒表面与流体中的 H^+ 或 OH^- 结合, 形成带电颗粒, 颗粒表面吸附电荷越多,



排斥力越大,因此调节悬浮液的 pH 值,将直接改变颗粒间的相互作用,影响颗粒的运动。纳米 Al_2O_3 粉体的等电点为 9.2,表明当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体的 pH 值接近于 9.2 时,颗粒间的排斥最小,极易发生聚沉。纳米流体的 pH 值离等电点越远,颗粒间的排斥作用越大,颗粒间的碰撞和运动越激烈,这将加速热流在流体内的传递,宏观的表现即是纳米流体的导热系数增大;纳米流体的 pH 值接近等电点,颗粒间静电排斥作用小,悬浮液不易稳定,同时表现为悬浮液的导热系数变小^[65]。

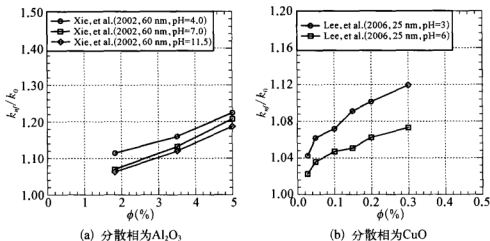


图 5.13 k_{nf}/k_0 与 pH 值关系图

然而,关于 pH 值对 k_{nf}/k_0 的影响的实验结果非常有限,也没有相应的理论研究结果,因此,对于 pH 值如何影响 k_{nf}/k_0 还需要进一步的探讨。

5.3.3 纳米流体导热系数理论模型

纳米流体本质上是固液两相混合物,不少模型成功预测了大颗粒悬浮液的导热系数,那么混合物的导热系数理论是否能用来预测纳米流体的导热系数呢?为比较纳米流体导热系数及相应的理论预测值,采用 Davis 理论公式分析^[26],其表达式为

$$\frac{k_{nf}}{k_0} = 1 + \frac{3(a-1)}{[a+2-(a-1)\phi]} [\phi + f(a)\phi^2 + 0(\phi^3)] \quad (5-17)$$

式中, $a = k_p/k_0$ 是固液两相导热系数的比值, $f(a)$ 与固液两相导热系数有关。式(5-17)准确到 ϕ 的二次方。

图 5.14 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EG}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PO}$ 三个系列纳米流体导热系数相对增加量实验测量值同理论计算结果的比较情况,图中曲线是根据方程(5-17)计算的结果,上述三个系列 k_{nf}/k_0 的理论值十分接近,基体流体的导热系数对 k_{nf}/k_0 的影响不大。然而,实验结果完全不同,基体流体的导热系数对 k_{nf}/k_0 有显著影响,而且 k_{nf}/k_0 实测值均明显高于理论预测值。由于声子在颗粒表面强烈散射,纳米颗粒的导热系数将低于粗晶材料的导热系数,按传统理论,纳米流体的导热系数应该低于微米尺度颗粒的悬浮液。然而,在上述计算中,即使纳米 Al_2O_3 的导热系数取为块体材料的导热系数值,理论结果仍明显小于实验测量,表明用于预测较大尺度固体颗粒悬浮液导热系数的理论分析,不能用来计算纳米颗粒悬浮液的导热系数。传统理论把悬浮液当作静态系统来考虑,对大尺度颗粒悬浮液,这种假设是合理的,而对于纳米流体,颗粒的微观运动将和颗粒尺度可比拟,纳米流体不再是静态系统,与纳米颗粒尺度效应相关的颗粒的微观运动和颗粒的形态对导热系数将起显著作用。

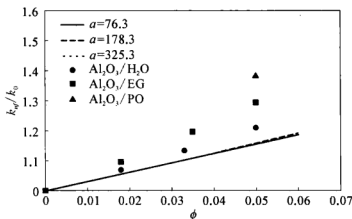


图 5.14 纳米流体导热系数实测值和传统理论计算结果的对比

目前,关于纳米流体导热系数的研究仍在进展之中,纳米流体本质上是固液两相混合物,因此混合物的理论均可作为参考,但是纳米流体最主要的特点是分散相尺度小,小尺度带来以下两方面效果:(1) 形成稳定的悬浮液,这是纳米流体具有广泛应用前景的先决条件;(2) 使得流体的换热性能得到大大强化,换热性能的强化来自两个方面,即本身热物理性质的提升和在流动中的两相流作用。纳米流体导热系数的特性与纳米颗粒的非限域热传递、纳米颗粒/液体界面层、Brownian 运动以及纳米颗粒的团聚有关,纳米颗粒的非限域热传递在第二章和第五章讨论过,下面将



对后三方面因素分别进行讨论。

5.3.3.1 纳米颗粒/液体界面层的影响

纳米颗粒分散入流体后,固体表面附近的液体分子将形成层状结构,这种结构近似固体。因此,纳米流体由纳米颗粒、“壳”(像固体的液体层)以及液体组成,“壳”的导热系数高于液体的导热系数,“壳”相当于形成由颗粒到液体的导热通道。基于这一假设,Yu 和 Choi^[16]通过修改 Maxwell 关于计算球形颗粒悬浮液有效导热系数的方程,得到用于预测纳米流体导热系数的关系式为

$$\frac{k_{nf}}{k_0} = 1 + 3\phi \frac{k_c - k_0}{2k_0 + k_c - \phi(k_c - k_0)} \quad (5-18)$$

式中 k_c 是颗粒加“壳”形成的复杂颗粒的导热系数,其表达式为

$$k_c = k_s + 3\phi_s \frac{k_p - k_s}{2k_s + k_p - \phi_s(k_p - k_s)} k_s \quad (5-19)$$

式中 ϕ_s 是“壳”在复杂颗粒中所占的体积分数, k_s 是“壳”的导热系数。 k_s 和颗粒/液体界面效应有关,假设 k_s 在“壳”内是线性变化的,即 k_s 在与颗粒交界处导热系数等于 k_p ,而在与液体交界处导热系数等于 k_0 ,且从 k_p 线性变化到 k_0 ,Xie 等人得到厚度为 δ 的“壳”的平均导热系数为

$$k_s = \frac{k_0 M^2}{(M - \gamma) \ln(1 + M) + \gamma M} \quad (5-20)$$

式中 $\gamma = \delta/r_p$, $M = k_p(1 + \gamma)/k_0 - 1$ 。参考 Lu 和 Song 关于带壳层颗粒复合物有效导热系数的关系式^[19],Xie 等人^[67]进一步推导得到纳米流体导热系数的表达式,其具体形式如下:

$$\frac{k_{nf}}{k_0} = \left[1 + 3\Theta\phi_T + \frac{3\Theta^2\phi_T^2}{1 - \Theta\phi_T} \right] \quad (5-21)$$

式中 ϕ_T 是纳米颗粒以及“壳”层组成的复杂颗粒的体积分数

$$\phi_T = \frac{4}{3}n\pi(r_p + \delta)^3 = \phi(1 + \gamma)^3 \quad (5-22)$$

Θ 是一个和纳米颗粒、“壳”以及基体流体导热系数有关的量,其表达式为

$$\Theta = \frac{\beta_{s0}[(1 + \gamma)^3 - \frac{\beta_{ps}}{\beta_{0s}}]}{(1 + \gamma)^3 + 2\beta_{s0}\beta_{p0}} \quad (5-23)$$

式中 $\beta_{s0} = (k_s - k_0)/(k_s + 2k_0)$, $\beta_{ps} = (k_p - k_s)/(k_p + 2k_s)$, $\beta_{0s} = (k_0 - k_s)/(k_0 + 2k_s)$ 。

5.3.3.2 纳米颗粒 Brownian 运动的影响

固体颗粒分散入液体后,颗粒在液体分子不停的无规则运动的撞击下,产生 Brownian 运动,当颗粒尺度较大时,Brownian 运动速度很小,可以忽略不计,颗粒在悬浮液内可近似认为处于静止状态,固相对悬浮液导热系数的影响可以按纯粹传导来计算。然而,纳米颗粒尺度变小,在液体内的布朗运动速度较大,因之引起的微对流将影响悬浮液内的热量传递,所以纳米流体的有效导热系数是传导和颗粒迁移共同作用的结果。

纳米颗粒 Brownian 运动是影响 k_{nf} 另一重要因素,在大多数情况下,Brownian 运动的效果可以考虑为在经典的模型方程内增加一项额外的增加量。考虑到 Brownian 运动引起的微对流的作用,Jang 和 Choi^[68]得到如下预测 k_{nf} 的公式

$$k_{nf} = (1 - \phi)k_0 + \phi k_p + 3c \left(\frac{r_0}{r_p} \right) \phi \left(\frac{k_b T}{3\pi \phi_m \Lambda_m \mu_m} \right)^2 Pr k_0 \quad (5-24)$$

但是,纳米颗粒平行分布的假设与实际纳米流体非常不同,而且方程中还有一个经验参数 c ,因此很难应用该方程来预测 k_{nf} 。

Phrasher 同样考虑 Brownian 运动引起的微对流的作用^[69],Xie 等人^[70]、Koo 等人^[71]都得到相应关系式,这里不一一赘述。

5.3.3.3 纳米颗粒团簇/聚集的影响

纳米流体内的纳米颗粒通常形成团簇/聚集结构,这些团簇/聚集结构相当于局部的渗滤(percolation)结构,使得 k_{nf} 得以提高。Wang 等人^[17]引进团簇半径分布函数 $n(r)$ 来考虑团簇的作用,得到的方程是一个修改的 Maxwell 方程,具体形式如下

$$\frac{k_{nf}}{k_0} = 1 + \frac{3\phi \int_0^\infty \frac{k_p(r) - k_0}{2k_0 + k_p(r)} n(r) dr}{(1 - \phi) + 3\phi \int \frac{k_0}{2k_0 + k_p(r)} n(r) dr} \quad (5-25)$$

式中 $n(r)$ 可由对数归一化分布来近似,即

$$n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\ln \sigma)r} \exp \left\{ \left[\frac{\ln \left(\frac{r}{r_p} \right)}{(\sqrt{2\pi} \ln \sigma)} \right]^2 \right\} \quad (5-26)$$



标准偏差 σ 取 1.5。

Phraser 等人^[72]指出,如果单纯考虑导热现象,纳米颗粒的聚集能显著提升纳米流体的导热系数,他们得到如下方程以描述纳米颗粒聚集对 k_{nf} 的影响

$$\frac{k_{nf}}{k_0} = 1 + 3 \left(\frac{r_a}{r_p} \right)^{3-d_s} \phi \frac{k_a - k_0}{2k_0 + k_a - 3 \left(\frac{r_a}{r_p} \right)^{3-d_s} \phi (k_a - k_0)} \quad (5-27)$$

式中 r_a 和 k_a 分别是纳米颗粒聚集体的半径及导热系数。式(5-27)也可看作是 Maxwell 方程的修改形式。Phraser 等人^[72]建议用 Bruggman 方程来估算 k_a ,即

$$\left[1 - \left(\frac{r_p}{r_a} \right)^{3-d_s} \right] \frac{k_0 - k_a}{2k_a + k_0} + \left(\frac{r_a}{r_p} \right)^{3-d_s} \frac{k_p - k_a}{2k_a + k_p} = 0 \quad (5-28)$$

纳米颗粒团簇/聚集是影响 k_{nf} 的一个正面因素,然而纳米颗粒团簇/聚集易于从纳米流体中沉降下来,从而减少 k_{nf} 的增加量。从这一点看,纳米颗粒团簇/聚集的尺寸是影响纳米流体热性能的关键因素。

5.3.4 纳米流体的应用

在各类热系统中,纳米流体可用来强化传热和提升能源效率,目前,有关纳米流体的研究工作都是在实验室中进行。一些企业看到纳米流体技术的潜力,并积极着手开展特定工业应用的研究,在汽车工业,通用、福特以及其他公司展开了纳米流体的研究项目,在其他如微电子、国防、核能、空间和生物医学等领域也有相关应用,下面简单进行介绍。

5.3.4.1 汽车

普遍使用的汽车冷却液 EG 和 H_2O 的混合物的传热能力比纯水要小,而机油作为传热介质性能更差。在标准机油中加入纳米颗粒,有望提升汽车发动机的冷却能力,实现用更小的冷却系统,带走更多的发动机产生的热量。较小的冷却系统对应的散热器更小、更轻,这几乎有利于汽车性能的所有方面,最重要的是节省燃料。

由 EG 和纳米颗粒组成的纳米流体冷却液非常有前景,与 50/50 配比的 EG/ H_2O 混合液相比,EG 的传热能力很差。然而,加入纳米颗粒将改善这种状况,与混合液相比,EG 基纳米流体更适合在低压下运行;常压下系统的造价较低;另外,纳米流体的沸点更高,这对维持冷却液单相

流动是必需的,同时高沸点冷却液可在更高的温度下运行,从而排斥更多的热量,使得有可能进行各种各样的设计优化,包括高功率发动机。

5.3.4.2 电子冷却

近年来,集成电路和微处理器的功率密度显著增大,在可预见的未来,这种趋势将益发明显。最近,半导体技术路线图指出,到2018年在面积为 280 mm^2 的单片高性能集成电路芯片上将搭载98亿个二极管,该数字超过现在90 nm线宽的40倍。未来高性能计算机和服务器的处理器预计达到 $100\sim 300\text{ W/cm}^2$ 的更高功率。现有的空冷技术已经达到使用极限,越来越多的水冷技术将被用来取代空冷技术。与空气相比,单相液体、两相液体以及纳米流体都具有更好的传热性能。

5.3.4.3 国防技术

大量的军用装备需要高达数十 MW/m^2 的冷却热流,这种情况下,传统流体冷却面临巨大的挑战,例如功率电子器件和定向能源武器的冷却。定向能源武器产生极高的热流($>500\sim 1\,000\text{ W/cm}^2$),对这些装备及其附带的器件的冷却是非常关键的。纳米流体有望提供这类军用系统,包括军用汽车、潜艇以及高功率激光二极管使用中所需要的冷却能力。纳米流体在国防上的应用还包括通过化学反应进行热能储存和能量聚集。

为减小变压器的尺寸和重量,变压器的冷却对海军和发电工业同等重要,对电力的不断增长的需求亟需大规模更换或升级变压器。在许多场合,可替代的选择之一是利用纳米流体来更换传统变压器油,这将大大节省开支,研究表明,在变压器油添加纳米颗粒后,其热性能大幅提升。

5.3.4.4 空间技术

与基体流体相比,纳米流体池内沸腾临界热流值有数量级的提高,这为增大空间用电子组件中芯片功率和简化冷却需求提供了可能。沸腾临界热流增大,由膜态沸腾带走更多的热量,同时有更大的安全系数。因此,纳米流体不仅在普通电子冷却中可得到利用,特别在能源极其宝贵的空间应用中也必将发挥其独一无二的作用。

5.3.4.5 核能系统冷却

麻省理工学院(MIT)的科学家建立了一个多学科交叉的纳米流体技术中心,目前,该中心正着手评估纳米流体在核系统中应用对安全性及经济性等方面的影响。

5.3.4.6 生物医学

在生物医学工业中,纳米流体有许多用途。例如,为抑制传统癌症治



疗方法所带来的副作用,离子基纳米颗粒可充当药物核辐射导向车,而不破坏附近的健康细胞核组织,这类颗粒可以用体外的磁体引导沿血管流向肿瘤细胞。在外科手术中,纳米流体可用来冷却手术区域的温度,使得手术更加安全,提高病人的存活率,降低器官受破坏的风险。与冷却相反,纳米流体可用来在肿瘤处产生更高的温度,达到杀死癌症细胞而不影响周边细胞的目的。

5.3.4.7 其他应用

提高传热效率对产品及其生产过程的质量、数量和成本效益是难以估量的。在许多情况下,纳米流体是实现传热性能提升的极好选择。例如,纳米流体可望应用到建筑中,以达到不增加泵功率的条件下,提高能量效率,这样,在供暖、通风和空调系统中节约能量,有利于环境保护;在再生能源工业,纳米流体可以强化从太阳能集热器到储热箱的传热;纳米流体也将在主体产业,如材料、化工、食品、油气、造纸和印刷以及纺织等领域得到应用。

5.3.5 纳米流体研究展望

上面讨论了纳米流体广阔的应用前景,然而,为实现纳米流体走出实验室,进入厂房,还需要在纳米流体的制备及性能研究方面做大量的探索,下面简要讨论纳米流体有潜力的一些领域。

5.3.5.1 金属纳米流体的制备

金属材料固有的导热性能很好,可以预计,纳米金属颗粒悬浮液的有效导热系数大,然而纳米金属粉体活性很大,易团聚,无法用两步法来制备悬浮液,现有的汽相沉积的方法虽然能得到优质的纳米金属颗粒悬浮液,但往往装置复杂,成本高昂,而且产量低,只能用于实验室研究,不利于大量生产以应对工业应用,所以进行先进制备工艺的探索,将能极大地推动纳米技术在热能工程这一传统领域的应用。

5.3.5.2 多类纳米流体系统的热物性研究

目前,纳米流体是材料和传热领域的研究热点之一,已有不少实验室对纳米流体的导热系数、比热容、黏度等热物性和传热性能及其影响因素进行系统而深入的研究,取得许多创新性的结果,但是所涉及的也仅仅是几类粉体和几种基体流体组成的纳米流体体系。热物性学是以实验研究积累为基础的学科,纳米流体体系多,对其热物性产生影响的因素多,所以更进一步的相关实验将有助于分析不同体系主要影响机制所在。

5.3.5.3 纳米流体的表征

纳米流体的实时表征是研究其性能的重要依据,然而,现有的测试手段对纳米颗粒的表征都是非直接的,也就是说,无法实时得到纳米颗粒在流体内部的行为的即时信息。因此,采用更好的表征方法,比如散射技术,直接观察平均粒径小于或接近 10 nm 的纳米颗粒在流体内部的分布及运动情况,可更进一步理解纳米颗粒尺度大小对纳米流体导热系数的影响。

5.3.5.4 纳米流体强化传热机制的探索

目前,在分析纳米流体导热系数增大机制时,一般涉及前节讨论的四个方面的影响因素,如果能在实验测量或数值模拟上对每一个因素进行分离研究,比如,对流体内部纳米颗粒进行表面处理,使之成单分散状态存在,这样就避免了因纳米颗粒团聚而引起的有效导热系数的增加,再者如分别用纳米晶态颗粒和非晶态颗粒制备成的纳米流体进行对比研究,可以分析热流无限域传递对有效导热系数的影响。另外,以纳米流体为介质,进行系统的换热系数测定,总结热散射系数的经验关系式,将极有助于热交换系统的优化设计。

5.4 纳米孔超级隔热材料

5.4.1 概述

纳米孔超级隔热材料概念于 20 世纪 90 年代提出,由于其在航天、国防、工业及民用等领域呈现良好的应用前景,已成为国际保温材料领域的研究热点。纳米孔超级隔热材料的气孔尺寸小于空气平均分子自由程 (≤ 70 nm) 且具有很低的体积密度,材料在常温和设定的温度下有比空气更低的导热系数。目前国际上仅有美国、德国等少数国家拥有该技术。随着绝热材料研究的不断深入,在保持材料原有的热学性能的前提下,纳米孔绝热材料的研究也不断向实用型与工程化方向发展。

热传递存在三种形式,即导热、对流和辐射,要使材料具有极低的热传递能力,需要尽可能降低这三种方式输运的热量。纳米孔超级隔热材料的基本骨架是无定形氧化硅,其导热系数很低,仅为 $1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;而且孔隙率大于 90%;再者,组成材料的颗粒很小,仅为 5~25 nm。可见,纳米孔超级隔热材料在固相导热系数很低的同时,大大阻隔空气分子产生的热量输运,整体隔热性能非常高。



一般来说,纳米孔超级隔热材料具备以下特征^[73]:

孔的特征:材料的孔隙应在 100 nm 以下,80% 以上的气孔都应小于 50 nm。由于空气中的主要成分氮气和氧气分子的自由程在 70 nm 左右,大部分气孔尺寸小于 50 nm 时,材料内部才能基本消除对流,使对流传热大幅度降低。因此,气孔尺寸是决定材料隔热性能的最主要因素。

密度特征:材料应具有很低的体积密度。为了降低固体材料的热传导,作为气体屏障的固体薄壁应该最大限度地薄,即超级隔热材料必须有最大的气孔率。据测定, SiO_2 气凝胶的固体导热系数比其在玻璃态时要低 2~3 个数量级,因此 SiO_2 气凝胶本身具有非常低的导热系数。在纤维结构基本确定之后,用于隔热材料时,并不是越轻越好,对每一个特定的使用温度都有一个最佳的体积密度。纤维质隔热材料的孔隙是由纤维堆积而成,随着密度的减小,气孔尺寸的增大,高温使用时其导热系数会迅速增大。根据理论计算,纳米孔超级隔热材料的最大体积密度不应超过 171 kg/m^3 。

导热系数:常温下(25°C)“无对流空气”的导热系数为 $0.026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,材料在常温和特定使用温度下,导热系数应比“无对流空气”更低。大多数绝热材料还要求具有良好的耐高温性能,目前纳米孔超级隔热材料的最高使用温度为 1050°C 。

5.4.2 隔热机制

纳米孔超级隔热材料内的热传递主要是由固体骨架的热传导、气体分子的热传导、气体分子的对流传热和红外辐射传热等构成。

根据分子运动及碰撞理论,能量是通过分子碰撞来传递的,温度梯度的存在,高温侧较高温度的分子与低温侧较低温度的分子相互碰撞,逐级传递能量。纳米孔超级隔热材料是由纳米微孔和微粒交替组成的类泡沫体,在温度梯度方向上形成一系列固体屏障,有效阻止这一过程的发生。如果屏障间的距离小于气体分子的平均自由程,气体分子将直接与屏障发生弹性碰撞而保留自己的速度和能量,无法参与热传递。气体分子的平均自由程一般在 70 nm 以内。纳米孔超级隔热材料内的微孔尺寸小于这一临界尺寸,因而大大降低气体分子的热传导能力。对于气凝胶中的空气分子,其导热系数可由下式给出^[74]

$$k_g = \frac{60.22 \times 10^5 p T^{-0.5}}{0.25 S \rho \phi^{-1} + 4.01 \times 10^9 p T^{-1}} \quad (5-29)$$

式中 S 为气凝胶的表面积, ρ 为气凝胶的密度, ϕ 为气凝胶的孔隙率, p 为气压, T 为热力学温度。

研究结果表明,材料中的气孔直径小于 50 nm 时,气孔内的空气分子失去了自由流动的能力,能直接与气孔壁发生弹性碰撞而保留自身的速度和能量,材料处于近似真空状态,即产生“零对流效应”。气体无法进行对流传热,因此纳米孔可有效控制气体的对流。

由于纳米孔的存在,热流只能沿着气孔壁传递,气孔壁构成了“无穷长路径”效应,使固体材料导热能力降至最低。Sumirat 等人^[75]考虑声子在孔壁的散射,得到计算纳米孔超级隔热材料内固体骨架导热系数 k_s 的关系式,具体表示如下

$$k_s = k_0 \frac{1 - \phi}{1 + \frac{(\Delta \phi^{\frac{1}{3}})}{R_p}} \quad (5-30)$$

式中 k_0 为气孔率为零时固体的导热系数, Δ 为气体分子的平均自由程, R_p 为孔直径。

硅质气凝胶对高温近红外热辐射具有较好的透过性,为了降低材料的辐射传热,需进行遮蔽红外辐射的改性。硅质气凝胶中添加遮蔽剂可有效降低热辐射。在一般的工程应用中,气凝胶绝热层都是光学厚的,因此可采用 Rossland 扩散方程来计算辐射传热^[78],即

$$q_r = -\frac{16}{3R_a} \sigma T^3 \frac{\partial T}{\partial x} = -k_r \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5-31)$$

式中 $k_r = -(16\sigma T^3)/(3R_a)$ 为辐射导热系数, R_a 为 Rossland 光谱吸收系数,可由气凝胶的红外吸收光谱积分得到。

纳米孔超级隔热材料的导热系数由气体导热系数、固体骨架导热系数和辐射导热系数三部分组成,即

$$k_{eff} = k_g + k_s + k_r \quad (5-32)$$

5.4.3 合成与应用

纳米孔绝热材料以 SiO_2 超细颗粒形成的硅气凝胶为主要成分,加入

补强用的无机纤维状物质和防止红外线穿透的粉剂,压实成型并焙烧而成。它的化学成分为: SiO_2 59%~65%、 TiO_2 31%~37%、 Al_2O_3 2.5% 及其他微量物质^[77]。

硅气凝胶的制造工艺通常有 Kistler 法和焚烧法,采用原料为: (1) 硅质原料,主要是 SiO_2 成分,由有机硅化合物(如正硅酸乙醇)、硅溶胶、水玻璃等组成; (2) 溶剂性原料,主要是一些酸类溶剂(如乙醇等); (3) 凝胶催化剂,用于控制凝胶化时间(如一些无机酸)。首先将硅质原料与溶剂性原料充分混合,用无机酸作为凝胶催化剂调节凝胶时间。在完成凝胶化后,经过适当的陈化处理,再将凝胶物质进行超临界干燥,即将硅溶胶加热到所含醇类物质的超临界温度及压力,在无表面张力的超临界状态下,进行干燥,以气相来代替原有的液相,最后获得具有开链结构及纳米孔径的硅气凝胶。

图 5.15 表示的是 SiO_2 气凝胶典型样品表面的扫描电镜(SEM)图^[78],由图可以看出,骨架颗粒的尺度非常均匀,粒径都在十几到几十纳米之间。

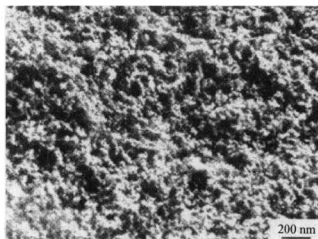
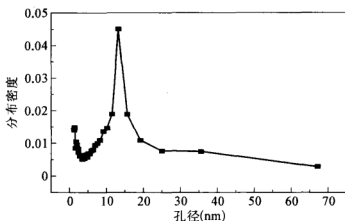


图 5.15 SiO_2 气凝胶典型样品 SEM 图

作为纳米孔超级隔热材料,首先要使材料内部几乎所有孔隙都在纳米级别,即 $<100\text{ nm}$,而且最好使材料内部 80% 以上的气孔孔径尺寸 $<50\text{ nm}$ 。图 5.16 表示的是 SiO_2 气凝胶孔径分布的情况,该气凝胶的密度是 100 kg/m^3 。由图可见,所有孔都在 70 nm 以下,而且大部分集中于 $10\sim20\text{ nm}$ 范围内,因而从理论上讲,其气态导热系数应该很低,总的导热系数也会因为气态导热系数的降低而降低。

图 5.16 SiO_2 气凝胶孔径分布图

纳米孔绝热材料的成型工艺所用原材料为：

- (1) 纳米孔构架材料——硅气凝胶；
- (2) 红外遮蔽剂—— TiO_2 或石墨；
- (3) 增强剂——无机纤维类；
- (4) 添加剂——能改善产品加热收缩的材料，如增水剂等。

将上述原料按一定比例进行配料，充分搅拌混合后，采用压模工艺进行加压模制，最后焙烧获得成品。

同传统隔热材料相比，在等效的隔热效果条件下，纳米孔硅质隔热材料的质量更轻、体积更小，这一特点使得 SiO_2 纳米孔超级隔热材料在航天航空应用领域更有优势。例如飞机上记录飞行状况数据的黑匣子已用该材料作为隔热层；英国“美洲豹”战斗机的机舱隔热采用的也是该材料；美国 NASA 在“火星流浪者”的设计中，也用硅质气凝胶作为保温层，以抵挡火星— 100°C 以下的超低温。随着 SiO_2 纳米孔超级隔热材料制备技术的不断完善和生产规模的不断扩大，其生产成本将会大幅下降，在民用方面的领域也将不断扩大。例如，纳米孔超级隔热材料应用于热水器的储水箱、管道和集热器，将比现有的太阳能热水器的集热效率提高 1 倍以上，而热损失下降到现有水平的 30% 以下；因而在建筑保温、电力热力、石化、化工、冶金和建材工业领域具有广泛的空间。

5.4.4 导热行为

图 5.17 中的纳米孔隔热材料为美国奥斯丁工业有限公司的威盾产品，其密度为 240 kg/m^3 。从图 5.17 中可以看出，随着使用温度的提高，

纳米孔隔热材料的隔热性能将更为明显。纳米孔隔热材料的导热系数比较稳定,随温度升高,其导热系数的增加值较小。如温度为 100°C 时,导热系数为 $0.022 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 温度升高到 600°C 时为 $0.035 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

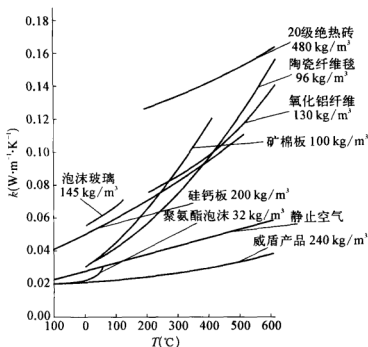


图 5.17 威盾产品与其他隔热材料的性能比较

图 5.18 为超临界干燥制备的 SiO_2 气凝胶(密度为 100 kg/m^3)的导热系数在室温下随空气气压的变化情况^[79]。由图可知, SiO_2 气凝胶的导热系数在常温常压下为 $0.0125 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,并随着空气气压降低而减小。图 5.18 还显示,在气压 1 kPa 及 10 kPa 附近出现两个拐点,即 SiO_2 气凝胶的导热系数在气压为 1 kPa 以下随气压降低而急剧降低;在气压为 10 kPa 以上随气压升高而急剧升高;当气压在 $1 \sim 10 \text{ kPa}$ 之间时 SiO_2 气凝胶的导热系数变化较平缓。由于气凝胶的导热系数由固态导热系数、气态导热系数以及辐射导热系数三部分组成,当气压接近于 0 时,气态热传导趋向于 0。单个样品在特定温度下的固态热传导以及辐射热传导是一定的,因此 SiO_2 气凝胶的气态热传导为总导热系数与真空条件下的导热系数之差。可见图 5.18 也显示了气态热传导与气压的变化关系。由于空气在常压下的平均自由程约为 70 nm ,与 SiO_2 气凝胶孔径分布中的大孔尺寸相当,所以 SiO_2 气凝胶气态热传导随气压的降低而

急剧降低并在气压为 10 kPa 附近出现拐点。通常情况下,当气压小于 1 kPa 时,其气态热传导即可忽略^[80],但图 5.18 显示当气压小于 1 kPa 时 SiO_2 气凝胶气态热传导随气压的降低而急剧降低。理论计算表明,在 1 kPa 附近出现拐点时所对应的孔洞尺寸在微米级,这说明 SiO_2 气凝胶中还存有微米级大孔。

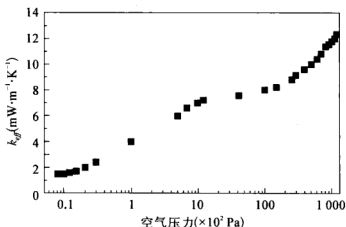


图 5.18 SiO_2 气凝胶导热系数随气压的变化图

图 5.19 给出的是 SiO_2 气凝胶导热系数随密度变化的情况,该气凝胶采用溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术制备而成^[78]。由图可见,常温下 SiO_2 气凝胶导热系数小于无对流空气的导热系数($0.026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);常温常压下 SiO_2 气凝胶的导热系数既不出现在密度最大时,也不出现在密度最小时,而是出现在密度大约为 $100 \text{ kg}/\text{m}^3$ 时。

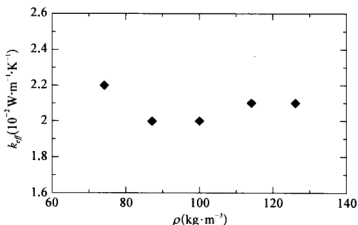


图 5.19 SiO_2 气凝胶导热系数随密度的变化图



气凝胶的导热系数随温度上升而增加,超临界干燥制备的密度为 100 kg/m^3 的 SiO_2 气凝胶在 400、600、800 K 时的导热系数分别为 0.015、0.022、0.038 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。实验还显示,常压制备的 SiO_2 气凝胶的导热系数比超临界干燥制备的略高,如密度为 100 kg/m^3 的样品在常温常压下的导热系数为 0.014 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,这是由于常压干燥制备的样品孔径较小,网络较密,交联度较高,从而使固态热传导增加^[79]。

参考文献

- [1] J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism [D], Clarendon Press, Oxford, UK (1873).
- [2] L. Rayleigh, On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium [J], Philosophical Magazine 34(1892) 481 - 502.
- [3] O. Wiener, Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Stromung. I. Abhandlung; Die Mittelwertsätze für Kraft [J], Polarisation und Energie. Der Abhandlungen der thematisch-Physischen Klasse der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften 32(1912) 507 - 604.
- [4] H. Fricke, A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems; I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids [J], Physical Review 24(1924) 575 - 587.
- [5] H. Fricke, The Maxwell-Wagner dispersion in a suspension of ellipsoids [J], Journal of Physical Chemistry 57(1953) 934 - 937.
- [6] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen; 1. Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen [J], Annalen der Physik 24(1935) 636 - 664.
- [7] C. J. F. Botteher, The dielectric constant of crystalline powders [J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 64(1945) 47 - 51.
- [8] R. Landauer, Electrical conductivity in inhomogeneous media. In Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media [M], edited by J. C. Garland and D. B. Tanner, New York; American Institute of Physics (1978) 2 - 43.
- [9] D. Polder and J. H. van Santen, The effective permeability of mixtures of solids [J], Physica 12(1946) 257 - 271.
- [10] L. S. Taylor, Dielectrics properties of mixtures [J], IEEE Transactions on

- Antennas and Propagation AP-13(1965) 943-947.
- [11] L. S. Taylor, Dielectrics loaded with anisotropic materials [J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation AP-14(1966) 669-670.
 - [12] E. H. Kemer, The electrical conductivity of composite media [J], The Proceedings of the Physical Society B69(1956) 802-807.
 - [13] von H. Pauly and H. P. Schwan, Über die Impedanz einer suspension von kugelförmigen teilchen mit einer schale [J], Zeitschrift für Naturforschung 146 (1959) 125-131.
 - [14] W. Lamb, D. M. Wood, and N. W. Ashcroft, Optical properties of small particle composites; theories and applications, In Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media [M], edited by J. C. Garland and D. B. Tanner, New York, American Institute of Physics (1978) 240-255.
 - [15] Y. Benveniste, Effective thermal conductivity of composites with a thermal contact resistance between the constituents; nondilute case [J], Journal of Applied Physics 61(1987) 2840-2843.
 - [16] W. Yu, and S. U. S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids; A renovated Maxwell model [J], Journal of Nanoparticle Research 5(2003) 167-171.
 - [17] B.-X. Wang, L.-P. Zhou, and X.-F. Peng, A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles [J], International Journal of Heat and Mass Transfer 46(2003) 2665-2672.
 - [18] H. C. Van de Hulst, Light Scattering by Small Particles [M], John Wiley & Sons, New York (1957).
 - [19] S.-Y. Lu and J.-L. Song, Effective thermal conductivity of composites with spherical inclusions; effect of coating and detachment [J], J. Appl. Phys. 79 (1996) 609-618.
 - [20] Q. Xue, Effective-medium theory for two-phase random composite with an interfacial shell [J], Journal of Material Science and Technology 16(2000) 367-369.
 - [21] R. L. Hamilton and O. K. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems [J], I & EC Fundamentals 1(1962) 187-191.
 - [22] D. J. Jeffrey, Conduction through a random suspension of spheres [J], The Proceedings of Royal Society of London A335(1973) 355-367.
 - [23] C. G. Granqvist and O. Hunderi, Optical properties of ultrafine gold particles [J], Physical Review B16(1977) 3513-3534.
 - [24] C. G. Granqvist and O. Hunderi, Conductivity of inhomogeneous materials;



- effective-medium theory with dipole-dipole interaction [J], *Physical Review B* 18(1978) 1554 - 1561.
- [25] R. Landauer, Electrical conductivity in inhomogeneous media, In *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media* [M], edited by J. C. Garland and D. B. Tanner, American Institute of Physics, New York (1978) 2 - 43.
- [26] R. H. Davis, Thermal conductivity of mixture with spherical inclusions [J], *Int. J. Thermophys.* 7(1986) 609 - 620.
- [27] D. P. H. Hasselman and Lloyd F. Johnson, Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance [J], *Journal of Composite Materials* 21(1987) 508 - 515.
- [28] Y. C. Chiew and E. D. Glandt, Effective thermal conductivity of dispersions: the effect of resistance at the particle surfaces [J], *Chemical Engineering Science* 42(1987) 2677 - 2685.
- [29] J. L. Auriault and H. I. Ene, Macroscopic modeling of heat transfer in composites with interfacial thermal barrier [J], *Int. J. Heat Mass Transfer* 37 (1994) 2885 - 2892.
- [30] L. C. C. Goncalves and J. A. Kolodziej, Determination of effective thermal conductivity in fibrous composites with imperfect thermal contact between constituents [J], *Int. Comm. Heat Mass Transfer* 20(1993) 111 - 121.
- [31] Na Wang, Chungen Zhou, Shengkai Gong, and Huibin Xu, Heat treatment of nanostructured thermal barrier coating [J], *Ceramics International* 33(2007) 1075 - 1081.
- [32] P. Karayacoubian, M. M Yovanovich, and J. R. Culham, Thermal Resistance-Based Bounds for the Effective Conductivity of Polymeric Thermal Interface Materials [C], *Semi-Therm 2005*, March 14 - 16, Dallas, Texas.
- [33] R. G. Yang and G. Chen, Nanostructured thermoelectric materials: from superlattices to nanocomposites [J], *Phys. Rev. B* 69(2004) 195 - 316.
- [34] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2-m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit [J], *Science* 303 (2004) 819 - 821.
- [35] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices [J], *Science* 297 (2002) 2229 - 2232.
- [36] R. Venkatasubramanian, E. Silvona, T. Colpitts, and B. O. Quinn, Thin-

- film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit [J], *Nature* 413(2001) 597 - 602.
- [37] S. U. S. Choi, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, in: D. A. Siginer, H. P. Wang (Eds.), *Development and Applications of Non-Newtonian Flows* [C], FED-Vol. 231/MD-Vol. 66, ASME, New York, 1995, pp. 99 - 105.
- [38] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, Anomalous increased effective thermal conductivity of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles [J], *Applied Physics Letters* 78 (2001) 718 - 720.
- [39] H. -T. Zhu, Y. -S. Lin, and Y. -S. Yin, A Novel One-step chemical method for preparation of copper nanofluids [J], *Journal of Colloid and Interface Science* 277(2004) 100 - 103.
- [40] S. Lee, S. U. -S. Choi, S. Li, and J. A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticle [J], *Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer* 121(1999) 280 - 289.
- [41] H. Xie, J. Wang, T. Xi, and F. Ai, Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles [J], *Journal of Applied Physics* 91(2002) 4568 - 4572.
- [42] X. Wang, X. Xu, and S. U. S. Choi, Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture [J], *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 13(1999) 474 - 480.
- [43] Y. Xuan, and Q. Li, Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids [J], *Transactions of the ASME Journal of Heat Transfer* 125(2003) 151 - 155.
- [44] S. M. You, J. H. Kim, and K. H. Kim, Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer [J], *Applied Physics Letters* 83 (2003) 3374 - 3376.
- [45] S. Lee and U. S. Choi, in *Recent Advance in Solids/Structures and Application of Metallic Materials* [C], eds. Y. Kwon, ASME, New York (1996) 227 - 229.
- [46] Jin-Kyeong Kim, Jun Young Jung, and Yong Tae Kang, Absorption performance enhancement by nano-particles and chemical surfactants in binary nanofluids [J], *Int. J. Refrigeration* 30(2007) 50 - 57.
- [47] H. B. Ma, C. Wilson, B. Borgmeyer, K. Park, Q. Yu, S. U. S. Choi, and Murli Tirumala, Effect of nanofluid on the heat transport capability in an oscil-



lating heat pipe [J], Appl. Phys. Lett. 88(2006)143 - 116.

- [48] Z. S. Hu and J. X. Dong, Study on antiwear and reducing friction factor additive of nanometer titanium oxide [J], Wear 216(1998) 92 - 96.
- [49] P. Keblinski, S. R. Phillpot, U. S. Choi, and J. A. Eastman, Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) [J], Int. J. Heat Mass Transfer 45(2002) 855 - 863.
- [50] Qing-Zhong Xue, Model for effective thermal conductivity of nanofluids [J], Physics Letters A307(2003) 313 - 317.
- [51] D. Hemanth Kumar, Hrishikesh E. Patel, V. R. Rajeev Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and Sarit K. Das1, Model for Heat Conduction in Nanofluids [J], Physical Review Letters 93(2004) 144301.
- [52] Q. Z. Xue, Model for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composites [J], Nanotechnology 17(2006) 1655 - 1660.
- [53] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, and N. Hishinuma, Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion) of γ - Al_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 ultra-fine particles [J], Netsu Bussei 7 (1993) 227 - 233.
- [54] S. K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel, Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluid [J], Transactions of the ASME Journal of Heat Transfer 125(2003) 567 - 574.
- [55] D. Wen, and Y. Ding, Experimental investigation into convective heat transfer of nanofluids at the entrance region under laminar flow conditions [J], International Journal of Heat and Mass Transfer 47(2004) 5181 - 5188.
- [56] D. Wen and Y. Ding, Experimental investigation into the pool boiling heat transfer of aqueous based γ -alumina nanofluids [J], Journal of Nanoparticle Research 7(2005) 265 - 274.
- [57] C. H. Li and G. P. Peterson, Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids) [J], Journal of Applied Physics 99(2006) 084314.
- [58] Y. Hwang, H. S. Park, J. K. Lee, and W. H. Jung, Thermal conductivity and lubrication characteristics of nanofluids [J], Current Applied Physics 61 (2006) e67 - e71.
- [59] D. Lee, J. W. Kim, and B. G. Kim, A new parameter to control heat transport in nanofluids: surface charge state of the particle in suspension [J], Journal of Physical Chemistry B110(2006) 4323 - 4328.
- [60] T. K. Hong, H. S. Yang, and C. J. Choi, Study of the enhanced thermal

- conductivity of Fe nanofluids [J], Journal of Applied Physics 97 (2005) 064311.
- [61] K. S. Hong, T.-K. Hong, and H.-S. Yang, Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles [J], Applied Physics Letters 88(2006) 031901.
- [62] M. Chopkar, P. K. Das, and I. Manna, Synthesis and characterization of a nanofluid for advanced heat transfer applications [J], Scripta Materialia 55 (2006) 549 - 552.
- [63] H. Xie, J. Wang, T. Xi, and Y. Liu, Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles [J], International Journal of Thermophysics 23(2002) 571 - 580.
- [64] S. M. S. Murshed, K. C. Leong, and C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO_2 water based nanofluids [J], International Journal of Thermal Sciences 44(2005) 367 - 373.
- [65] 谢华清. 纳米颗粒悬浮液热性能研究[D]. 中科院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 上海(2002).
- [66] M. J. Assael, I. N. Metaxa, J. Arvanitidis, D. Christofilos, and C. Liou-tas, Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants [J], International Journal of Thermophysics 26(2005) 647 - 664.
- [67] Huaqing Xie, Motoo Fujii, and Xing Zhang, Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture [J], International Journal of Heat and Mass Transfer 48(2005) 2926 - 2932.
- [68] S. P. Jang and S. U. S. Choi, Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids [J], Applied Physics Letters 84 (2004) 4316 - 4318.
- [69] R. Prasher, P. Bhattacharya, and P. E. Phelan, Thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluids) [J], Physical Review Letters 94 (2005) 025901.
- [70] Y. Ren, H. Xie, and A. Cai, Effective Thermal conductivity of nanofluids containing spherical nanoparticles [J], Journal of Physics D: Applied Physics 38(2005) 3958 - 3961.
- [71] J. Koo and C. Kleinstreuer, A new thermal conductivity model for nanofluids [J], Journal of Nanoparticle Research 6(2004) 577 - 588.
- [72] R. Prasher, P. E. Phelan, and P. Bhattacharya, Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid) [J],



- Nano Letters 6(2006) 1529 - 1534.
- [73] 李文洪. SiO_2 纳米孔超级绝热材料[J]. 河南建材 5(2005) 36~38.
- [74] S. Q. Zeng, A. Hunt, and R. Greif, Transport properties of gas in silica aerogel [J], Journal of Non-Crystalline Solids 186(1995) 264 - 270.
- [75] Iwan Sumirat, Y. Ando, and S. Shimamura, Theoretical consideration of the effect of porosity on thermal conductivity of porous materials [J], J. Porous Mater. 13(2006) 439 - 443.
- [76] R. Siegel and J. R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer [M], Taylor & Francis, New York (2002) 631 - 648.
- [77] 吴川林. 纳米孔绝热材料的性能与应用[J]. 电力建设 23(2002) 52~54.
- [78] 杨海龙,倪文,肖晋宜,等. 块状纳米孔超级绝热材料的制备和表征[J]. 化工新型材料 34(2006) 65~71.
- [79] 沈军,周斌,吴广明,等. 纳米孔超级绝热材料气凝胶的制备与热学特性[J]. 过程工程学报 2(2002) 341~345.
- [80] J. Wang, J. Kuhn, and X. Lu, Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO_2 powder and ceramic fibers [J], Journal of Non-crystalline Solids 186 (1995) 296 - 300.

第六章

低维材料的比热容

6.1 概 述

固体物理学从晶格振动和电子运动能量考虑物质比热容,比热容的理论计算有 Einstein 模型和 Debye 模型^[1]。Einstein 理论是假定晶格中所有原子都以相同的频率振动,其比热容计算式可表达为

$$c = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right]^2} \quad (6-1)$$

式中 c 为比热容, R 为气体常数, θ_E 为 Einstein 温度, T 为热力学温度。

Debye 理论则用连续介质弹性波来代表晶格振动,假定弹性波在纵向和横向的波速相等,其比热容计算式为

$$c = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^{\xi} \xi^4 d\xi}{(e^{\xi} - 1)^2} \quad (6-2)$$

式中 θ_D 为 Debye 温度。Debye 模型在一般温度下与实验结果能较好吻合,特别在极低的温度下,吻合得更好,总之,温度越低,Debye 模型的理论值和实验值更吻合。无论是 Einstein 模型还是 Debye 模型,均认为物质无限大,而不考虑边界条件,即忽略表面原子对物质比热容的贡献,对于粗晶材料,这是合理的,因为其表面原子所占的份额是微乎其微的。

早在纳米材料作为独立学科之前,科学家就已经从理论上探讨了物质表面原子对比热容的贡献。1946 年,Brager 等^[2]首次计算了因表面原子振动引起的表面能增加,利用表面能密度,正确解释了金属表面张力特征,同时得到比热容随温度变化的关系式。对于单分散的颗粒,其比热容被分解成两部分,即经典的 Debye 模型描述的部分,反映体原子对比热容的贡献,

另外部分,即表面原子对比热容的贡献。在低温范围内,颗粒表面比热容同其表面积成正比,在一般温度下,表面比热容正比于表面积的 $2/3$ 次方。

Montroll^[3]考虑了低温下颗粒尺度效应对比热容的影响,计算出表面比热容和体比热容的比值。当粉末颗粒尺度很小,或晶体内存在局部有序,比如存在大量晶界的条件下,这些界面引起的比热容增加是可观的。半径为 100 nm 的颗粒,或厚度小于 100 nm 的薄膜及直径小于 100 nm 的细丝,在很低温度下,其比热容相对于粗晶材料比热容的增加是可测量的,颗粒尺度进一步减小,这种效果进一步增加。

为验证上述颗粒尺度效应,Dugdale 等^[4]首次测量了超微金红石相 TiO_2 粉体的比热容,所用四种粉体的比表面积分别为 100、55、9.5 和 $8.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在低温范围内(12~50 K),没有观察到因尺度效应引起的超微粉末和粗晶材料间比热容的不同,Dugdale 等对低温下比热容变化与理论预测不符未作出解释,认为需要进一步的实验研究;在较高温度下,小尺度效应引起的比热容差别很明显,甚至在接近 Debye 温度处,小颗粒粉体比热容仍大于粗晶粉体比热容。Dugdale 等定性地指出,在晶体中存在两种振动模式,即光子振动模式和声子振动模式,同时每种振动模式在体原子和表面原子的特征频率不同。表面振动模式同表面原子数成正比,而体振动模式和体原子数成正比。表面振动模式的振动频率更低,表面原子的能量高于体原子的能量,因此超微粉体的比热容高于粗晶粉体的比热容,即小尺度效应可以提高比热容。

随着纳米材料制备、表征和测试研究的发展,对低维材料尤其是纳米材料的比热容的实验和理论研究均日益深入。纳米材料的量子效应是其主要特征之一,当能带间隙和热能量级相当时,电子谱和声子谱的不连续,可影响到材料的热物理性质,研究者常常从测量比热容来研究量子效应。因为纳米颗粒或结构材料的界面原子比较混乱,约束较小,而且纳米材料的界面原子分数较大,所以纳米材料的熵远大于粗晶材料,相应的比热容大于粗晶材料。

6.2 内能和比热容的尺度效应

比熵(s)是反映混乱度的物理量,纳米粉体比表面积大,表面原子多,原子间束缚力小,预计纳米粉体的熵将大于粗晶材料。 s 可表示为^[5]

$$s = \int_0^T \frac{c_p}{\xi} d\xi \quad (6-3)$$

式中 T 为热力学温度, $T = 273.15 + t$ 。所以纳米材料相对于粗晶材料比熵增(Δs)为

$$\Delta s = s_{\text{nano}} - s_{\text{bulk}} = \int_0^T \frac{\Delta c_p}{\xi} d\xi \quad (6-4)$$

式中下标 bulk 指粗晶材料。根据实验测量的纳米粉体比热容增加量随温度变化的关系式,结合(6-4)式,可以计算出纳米材料相对于粗晶材料的熵增加。很明显,纳米材料的熵大于粗晶材料,且随温度的升高而迅速增大。

纳米粉体比热容增加与粉体的表面自由能有关。粉体表面焓可由下式表示:

$$H^S(T) = H^S(0 \text{ K}) + \int_0^T \Delta c_p d\xi \quad (6-5)$$

式中 $H(T)$ 为焓,上标 S 指表面, $H^S(0 \text{ K})$ 指在绝对零度时的表面焓,与表面原子结构有关,可以根据原子模拟来计算。颗粒表面自由能 $G^S(T)$ 的表达式为

$$G^S(T) = H^S(T) - T\Delta s \quad (6-6)$$

把式(6-4)和(6-5)代入式(6-6)中,得到颗粒表面自由能和粉体比热容增加量的关系式为

$$G^S(T) = H^S(0 \text{ K}) + \int_0^T \Delta c_p d\xi - T \int_0^T \frac{\Delta c_p}{\xi} d\xi \quad (6-7)$$

根据分子模拟,锐钛矿相和金红石相 TiO_2 在绝对零度时的表面自由能分别为 1.34 J/m^2 和 1.96 J/m^2 ,所以根据式(6-7),结合实验得到的纳米粉体比热容的增加值,可以计算纳米 TiO_2 粉体的表面自由能随温度变化,从而预测纳米 TiO_2 粉体的稳定性^[6~8]。

Rupp 等^[9]测量了晶粒尺度分别为 8 nm 和 6 nm ,密度分别为理论密度的 90% 和 80% 的纳米晶体 Cu 和 Pd 的比热容。在 $150 \sim 300 \text{ K}$ 的温度范围内,纳米 Pd 的比热容比多晶 Pd 增大 $29\% \sim 53\%$,例如在 295 K 时,纳米 Pd 的比热容等于 $0.37 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,一般多晶为 $0.24 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,前者比后者增加了 53% 。相应的 Cu 纳米晶的比热容比一般多晶 Cu 增大 $9\% \sim 11\%$,玻璃态 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 的比热容比多晶 Pd 的比热容高约 8% ,研究表明,纳米 Pd 的比热容增大中一半是来源于两者不同的化学成分,另一半则来自不同的原子结构。Vergara 等^[10]研究了粒径范围



为 2.9~13 nm 的纳米金属钒(V)的比热容,其测量温度范围为 1.5~12 K。实验结果表明,纳米 V 的比热容较粗晶 V 有显著提升。金属 V 的比热容分两部分,即声子和电子的贡献,在 Vergara 的实验中,对这两种振动分别进行了研究,发现两者在纳米材料中对比热容的贡献均较粗晶材料大。总体上说,超微颗粒材料比热容的增大源于表面原子的振动模式的改变,而对于最小的颗粒,在低温范围内,比热容增加主要是由于表面原子低频率的 Einstein 振动引起的。

Zhang 等人^[11]从经典热力学出发,给出了粉体表面自由能的表达式。结合纳米金红石 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 比热容增加的实验结果,利用根据原子模拟得到的金红石和锐钛矿的表面能,计算出了纳米金红石 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 颗粒的表面形成能,从理论上给出了纳米 TiO_2 在锐钛矿和金红石两相间的相边界,指出当颗粒粒径小于 14 nm 时,锐钛矿比金红石更稳定,与实际制备纳米 TiO_2 晶粉体时,在一定粒径范围内先产生锐钛矿吻合。

吴新明等^[12]用溶胶-凝胶法制备得到锐钛矿相 TiO_2 超微粉,并用高精度全自动绝热量热计测量比热容,两种 TiO_2 粉体的粒径分别为 16 nm 和 26 nm,测量温度范围为 77~370 K。结果表明, TiO_2 纳米粉的比热容随温度的升高而增大,两种纳米粉体的比热容均大于文献报道的粗晶材料的比热容值。粒径为 16 nm 的粉体的比热容则明显大于粒径为 26 nm 的粉体,显示出粉体比热容值同比表面积大小有关。易求实等^[13]用与吴新明等相同的测量方法,研究了平均粒径为 18 nm 的 ZnO 纳米粉体的比热容,在较低温度下(<150 K),纳米粉体的比热容与粗晶材料无明显差别;当温度高于 150 K 时,纳米 ZnO 粉体的比热容随温度几乎呈线性增加,同粗晶材料相比,比热容增大且其增大值随温度升高而迅速增大。

采用 DSC 方法,Revesz 等^[14]研究了用球磨法制备的纳米 Fe、Co 和 Cr 粉体的热物理行为。随球磨时间的延长,纳米粉体的比热容增加值增大;对于 Cr 和 Co,球磨一周后,粉体的比热容分别增加 13% 和 23%;在他们的实验温度范围内,纳米粉体比热容增加可达 20%~50%。进一步研究表明,增加的比热容几乎不受颗粒的长大影响,Revesz 等认为球磨过程带入的轻质元素,是比热容增加的原因所在。Hellstern 等^[15]用高能球磨方法制备出纳米 Ru 及其金属间化合物 AlRu 。经 32 小时球磨的 Ru 的比热容比粗晶大 15%~20%;某一确定的温度点,纳米 Ru 和 AlRu 的比热容增加量均和颗粒平均直径的倒数几乎成线性关系;把平均粒径最小的 Ru 和 AlRu 在 1370 K 高温下处理 3 天后,再测量其比热容,发现纳

米 Ru 的比热容相对增加量从 20% 下降到 7%, 而 AlRu 的比热容从 15% 降到 5%。经热处理后, 纳米颗粒长大, 晶界减少, 说明比热容增加与球磨后晶体排列无序化和颗粒粒径减小有关。Fecht 等^[16,17]用与 Hellstern 等同样的方法, 得到更多种金属纳米粉体, 其研究表明, 球磨降低了材料的热力学稳定性, 增加了材料的缺陷, 如位错、界面等, 同时颗粒粒径减小了, 使得颗粒微结构具备纳米材料的特征, 即材料由含高能态粒界的晶粒组成, 粒界既非长程有序, 也非短程有序, 高能态粒界的存在, 使得经球磨制备的纳米金属粉体的比热容远大于粗晶状态。

6.3 理论模型

纳米颗粒很小, 甚至有达到 50% 的原子处于晶粒之间的边界上, 纳米材料可以看作由两部分组成, 即无规则排列的纳米晶粒组成的骨架和高度无序的粒界。在粒界中, 一个原子周围的原子比晶粒内少, 直观地看, 粒界内组分的密度减小了, 晶粒内原子排列规则, 原子间的距离处于平衡态, 而粒界密度的减小, 加强了原子间的分离。按此模型, 结合金属状态方程^[18]和热力学表达式, Fecht^[19]建立了一种简单的理论, 用来描述纳米金属粉体的比热容, 其核心结果是, 纳米材料的密度减小, 体积增加, 比热容增加, 其增加值可以用热力学表达式与体积增加联系起来。根据 Wagner 模型, 平均粒径为 9nm 的 Pb, 粒界的含量约为 30%, 粒界的体积增加值为 30%, 比热容大约增加 10%~25%, 这与 Rupp 的实验结果较好地吻合。Zhang 等^[20]根据 Dugdale 的思路, 考虑表面原子和内部原子振动频率的不同, 建立了用以表示纳米材料比热容增加值和温度及颗粒尺度关系的模型, 并给出了几种比热容增加值的变化情况。Wang 等^[21]假定纳米材料内所有颗粒的尺度和形状都一样, 而且粒界的结晶学特征也一样, 利用一个简单的模型计算了纳米晶低温下的比热容, 结果显示计算与实验得到的比热容出现相似的奇异行为, 这种奇异行为源于粒界上存在低频振动的声子。Pirc 等^[22]从理论上研究了纳米结构材料的比热容, 结果表明, 比热容增加值在低温下随温度线性变化, 并在较高温度下经历一个很宽的最大值。下面就常见的几种描述低维材料比热容的模型进行介绍。

6.3.1 双振动模式模型

根据德拜连续物质点阵振动的原理^[23], 在体积为 V 的晶体内, 振动



频率小于 ν 的振动模式数目为

$$N(\nu) = \frac{4\pi V\nu^3}{3c_1} + \frac{\pi S\nu^2}{4c_2} + \frac{L\nu}{8c_3} + O(\nu) \quad (6-8)$$

式(6-8)中 S 为表面积, L 为特征尺度, c_1 、 c_2 和 c_3 由弹性波在晶体内不同方向的传播速度决定。频率密度为

$$G(\nu) = \frac{dN(\nu)}{d\nu} \quad (6-9)$$

把式(6-8)代入式(6-9),得到

$$G(\nu) = \frac{4\pi V\nu^2}{c_1} + \frac{\pi S\nu}{2c_2} + \frac{L}{8c_3} \quad (6-10)$$

从式(6-10)可以看出,当粉体的比表面积很小时,表面的振动模式可以忽略不计;由于纳米粉体的比表面积很大,表面原子的振动对粉体的内能贡献很大,所以 Zhang 等^[20]提出超微粉体比热容可表达为

$$c_{\text{nano}} = F^V c^V + F^S c^S \quad (6-11)$$

式中 c 为比热容, F 为原子份额,上标 V 和 S 分别表示体积和表面积,下标 nano 表示为纳米尺度材料。

$$c^V = \sum \chi_{D,i}^V c_{D,i}^V + \sum \chi_{E,j}^V c_{E,j}^V \quad (6-12a)$$

$$c^S = \sum \chi_{D,m}^S c_{D,m}^S + \sum \chi_{E,n}^S c_{E,n}^S \quad (6-12b)$$

上面两式中下标 D 和 E 指 Debye 和 Einstein 模式,分别对应声子振动和光子振动对晶体比热容的贡献, χ 为系数,下标 i, j, m, n 分别对应某个特定振动。 c_D^V 和 c_D^S 可分别表示为

$$c_D^V = 9Nk_b F_D \left(\frac{T}{\theta_D^V} \right) \quad (6-13a)$$

$$c_D^S = 9Nk_b F_D \left(\frac{T}{\theta_D^S} \right) \quad (6-13b)$$

式中 k_b 为 Boltzmann 常数,德拜函数表达式为

$$F_D(x) = x^3 \int_0^x \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \quad (6-14)$$

c_E^V 和 c_E^S 可分别由下两式计算:

$$c_E^V = 3NK F_E \left(\frac{\theta_E^V}{T} \right) \quad (6-15a)$$

$$c_E^S = 3NK F_E \left(\frac{\theta_E^S}{T} \right) \quad (6-15b)$$

式中爱因斯坦函数表达式为

$$F_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (6-16)$$

而粗晶材料比热容的理论计算式为

$$c_{\text{bulk}} = c^V \quad (6-17)$$

纳米粉体比热容增加量(Δc)为

$$\Delta c = c_{\text{nano}} - c_{\text{bulk}} \quad (6-18)$$

由于 $F^V + F^S = 1$, 把式(6-11)和式(6-17)代入式(6-18)中得到

$$\Delta c = F^S (c^S - c^V) \quad (6-19)$$

为了考虑问题的方便,假设在内部体积仅存在一种 Debye 和一种 Einstein 振动模式,且这种振动模式穿透并存在于表面,这个假设是对所有振动模式效应的平均,也是实验测定并计算材料 Debye 温度的依据。另外,假设在表面原子中出现了一种新的 Debye 和 Einstein 振动模式,这种假设是基于表面原子间约束作用小于内部原子,表面原子振动频率小于内部原子,新振动模式对材料比热容贡献的系数分别为 χ_D^S 和 χ_E^S ,这时纳米材料的比热容增加值为

$$\Delta c = F^S [(c_D^S - c_D^V) + (c_E^S - c_E^V) + (\chi_D^S c_{D,N}^S + \chi_E^S c_{E,N}^S)] \quad (6-20)$$

式(6-20)中下标 N 指新出现的振动模式。纳米材料比热容的相对增加量由下式给出

$$\frac{\Delta c}{c^V} \propto F^S \quad (6-21)$$

当粉体的比表面积为 S 时,其粒径 d 为

$$d = \frac{6}{\rho S} \quad (6-22)$$

式中 ρ 为材料的密度。单位质量的纳米粉体内纳米颗粒数为

$$n = \frac{\rho^2 S^3}{36\pi} \quad (6-23)$$

假设颗粒表层厚度为 δ , 则表层原子份额 F^s 由下式给出:

$$F^s = \rho n \left[\frac{\pi d^3}{6} - \frac{\pi (d - 2\delta)^3}{6} \right] \quad (6-24)$$

即

$$F^s = 1 - \left(1 - \frac{\rho S \delta}{3} \right)^3 \quad (6-25)$$

上式可整理为

$$F^s = S \left(\rho \delta - \frac{1}{3} (\rho \delta)^2 S + \frac{1}{27} (\rho \delta)^3 S^2 \right) \quad (6-26)$$

从根据式(6-26)计算得到的图 6.1 可以看出, 一般情况下, F^s 和比表面并不成正比关系, 只有在 δ 相对颗粒半径很小时, F^s 才同 S 成正比关系。

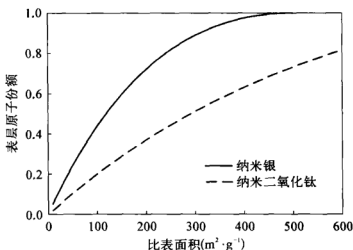


图 6.1 表面原子份额与比表面积关系图

6.3.2 膨胀晶体模型

纳米晶材料是由晶粒尺寸在几纳米的多晶组成, 其微观结构是杂乱无章的, 由于晶粒尺寸很小, 大量的(可能达到 50%)原子处于晶粒界面上。因此, 纳米晶材料可以看作是由骨架和填充物两部分组成: 骨架由取向杂乱无章的纳米晶粒构成; 填充物包含高度不规则的材料(晶粒界面组分)构成^[24], 如图 6.2 所示。晶粒界面(简称粒界)对材料的性质产生显著的影响。

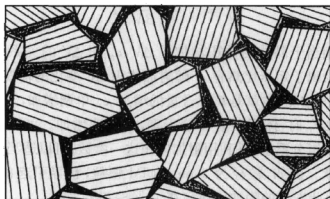


图 6.2 三维纳米材料截面示意图

图中白色部分为纳米颗粒,黑色部分为不规则的粒界

相对于完整晶体而言,纳米晶材料在粒界处相邻的原子变少,直接导致其密度 ρ 减小。如果把粒界造成的这种密度变化看成是完整晶体临近原子之间的平衡间距变大,这样粒界的密度就和“膨胀”的晶体密度相同,粒界组分的性质就可以用“膨胀”了的晶体来估计。采用简谐近似的 Debye 模型来计算“膨胀”晶体的自由能 G ,可得到如下表达式

$$G(T, V) = \phi + 3Nk_b T \ln(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}) - Nk_b T D\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (6-27)$$

式中 ϕ 是总的势能, N 是原子数, k_b 是 Boltzmann 常数, θ 是 Debye 温度。

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (6-28)$$

根据热力学关系,定容比热容 c_v 、体积模量 B 和线膨胀系数 α_L 与自由能的关系分别为

$$c_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v \quad (6-29a)$$

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (6-29b)$$

$$\alpha_L = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{3B} \quad (6-29c)$$

定压比热容 c_p 为

$$c_p = c_v + \left(\frac{\gamma^2 c_v^2}{B V} \right) T \quad (6-30)$$

“膨胀”晶体相当于晶体的体积增加了 ΔV , c_p 和 ΔV 的关系可由上式求出。图 6.3 给出了定压比热容 c_p 随附加体积 ΔV 变化的情况。如图 6.3 所示, 随 ΔV 的增加, 也就是粒界含量的增加, c_p 单调增加, 当 ΔV 达到临界附加体积 ΔV_c 时, 体积模量 B 趋于零, c_p 迅速增加。可见通过把纳米晶材料看作双组分系统, 并利用附加体积这一参数, 可以适当估计粒界对比热容的贡献。例如, 粒径为 9 nm 的 Pd 颗粒, 粒界引起的附加体积 $\Delta V \approx 0.3$, 由此造成的附加比热容在 10%~25% 之间。

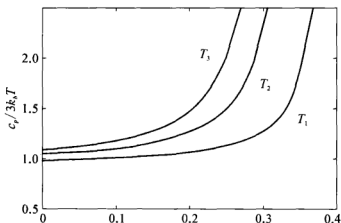


图 6.3 c_p 和 ΔV 关系图

6.3.3 状态方程模型

在没有相变情况下, 金属的压力 p 、体积 V 和温度 T 之间的关系可以用普适的状态方程来表示^[18], 这个普适关系也可以用来表示晶粒界面状态, 如上节讨论, 粒界引起的附加体积 $\Delta V (\Delta V = V/V_0 - 1)$, 相对于单晶情况下 $p = 0$, 粒界的 p 是个负值, 可用下式近似表示^[19]

$$p(V, T) = \frac{3B_0(T_R)(1-X)\exp[H(T_R)(1-X)]}{X^2 + \alpha_0(T_R)B_0(T_R)\Delta T} \quad (6-31)$$

其中

$$X = \left[\frac{V}{V_0(T_R)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6-32a)$$

$$H(T_R) = 0.5 \left[\left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_0 - 1 \right] \quad (6-32b)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_0 = 1 + \frac{2.3r_{\text{WSE}}}{3l} \quad (6-32c)$$

式中 r_{WSE} 表示 $p=0$ 时的平衡 Wigner-Seitz 半径, l 为特征长度, $\Delta T = T - T_{R_0}$, B_0 是 $p=0$ 时的体模量, $p=0$ 时的原子体积 $V_0 = 4\pi r_{\text{WSE}}^3/3$, $p=0$ 时的体膨胀系数为 α_0 。参数之间的关系式为

$$(\partial p / \partial T)_{V_0, T_0} = c_0 \gamma / V_0 = \alpha_0 B_0 \quad (6-33)$$

每个原子的定容比热容 c_V 量级为 $3k_B$, Grüneisen 参数 γ 可由下式近似:

$$\gamma(V) = - \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \right)_T = 0.5 \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{1}{6} \quad (6-34)$$

通过上述近似,可以把状态方程拓展用于计算粒界的热力学性质,如体膨胀系数 α 、定压比热容 c_p 、附加焓 ΔH 、附加熵 ΔS 和附加自由能 ΔG , 这些热力学量的具体表达式如下:

$$\alpha(V, T) = c_V \frac{\left[0.5 \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T - \frac{1}{6} \right]}{B(V)V} \quad (6-35a)$$

$$c_p(V, T) = \frac{c_V + \alpha_0^2 B_0^2 V T}{B(V)} \quad (6-35b)$$

$$\Delta H(V) = \Delta E(V) + pV \quad (6-35c)$$

$$\Delta S(V) = c_V \left[0.5 \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T - \frac{1}{6} \right] \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (6-35d)$$

$$\Delta G(V, T) = \Delta H(V) + c_V \Delta T - T [\Delta S(V) + c_V \ln(\Delta T)] \quad (6-35e)$$

关系式(6-35)可以预测纳米晶粒边界的热力学参数。图 6.4 给出的是 c_p 和 α 随 ΔV 变化的情况。图中结果表明,纳米晶材料的 c_p 和 α 随 ΔV 的增加而增加。室温下,在 ΔV 等于 0.3 时, c_p 和 α 均比单晶材料增加一倍。附加体积 ΔV 的增加,将导致体积模量 B 的减小,当 B 减小至零时, ΔV 增加至临界附加体积 ΔV_c 。室温下 ΔV_c 为 0.36, 相对于平均键长增加了 10%。进一步增大 ΔV 至超过 ΔV_c , B 将变为负值,此状态下的系统将不满足 Gibbs 稳定准则。 ΔV 等于 ΔV_c 的系统是不稳定的,进一步膨胀将产生裂纹或蒸发成气体。

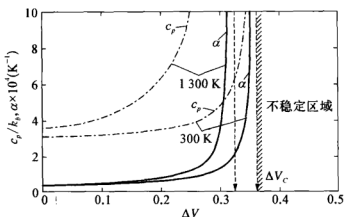


图 6.4 c_p 和 α 与 ΔV 的关系图

6.3.4 两级系统模型

纳米结构材料的一个主要特征是在纳米晶粒之间存在不规则的边界区域,大量的原子处于边界上。Pirc 等人^[22]认为纳米材料的比热容增大是由于边界区域的原子增加了附加的自由度。完整晶体的原子通常是在做简谐运动,但对于纳米结构材料,由于局域原子结构软化,相当部分的原子具有双稳定势能,这类软势能存在于结构玻璃中,导致在低温下比热容与温度呈线性关系。因此 Pirc 等人提出用两级系统(Two-level systems; TLS)模型来表示附加自由度的情况,相当于每个原子都具有两个平衡位置。每个 TLS 用随机偏移能 ΔE 来表征,一个 TLS 和临近的 TLS 通过由内部张力和声子交换引起的随机作用势发生耦合。

考虑一系列两级系统 $i = 1, 2, \dots, N$, 用准自旋 $\sigma_i = \pm 1$ 来表示原子的两个平衡位置。假设 i 位置是随机分布在由 M 种原子组分组成的纳米结构材料的边界区域,则 TLS 之间相互作用的 Hamilton 函数可写成为

$$H = - \sum_i h_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (6-36)$$

式中 h_i 指能量偏移 $\Delta E_i = 2h_i$, J_{ij} 是 TLS 对之间的相互作用。平均自由能可表示为

$$G = - \frac{1}{4} N \beta J^2 \sum_j \alpha_{ij} - \frac{1}{2} N \beta h_r^2 - \frac{1}{\beta} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\int D(q_i^{\alpha\beta}) \exp[L(q)] - 1 \right] \quad (6-37)$$

式中 Lagrangian 函数 $L(q)$ 表示如下

$$L(q) = -\frac{\beta^2 J^2}{4} \sum_{ij} \sum_{\alpha \neq \beta} q_i^{\alpha\beta} \alpha_{ij} q_j^{\alpha\beta} + \ln \text{Tr}_n \exp \left[\frac{\beta^2}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha \neq \beta} (J^2 \alpha_{ij} q_j^{\alpha\beta} + \delta_{ij} h_r^2) \sigma_i^\alpha \sigma_i^\beta \right] \quad (6-38)$$

式中 $q_i^{\alpha\beta}$ 量是和自旋理论和偶极玻璃中起类似作用的级参数, 在所有温度下, 由于存在随机偏移能, $q_i^{\alpha\beta}$ 不能为零。

通过选取级参数, 可以计算相应的热力学量, 例如对所有的 $\alpha \neq \beta$ 的对, 将获得一系列耦合方程:

$$q_i = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \tan h^2 \left[\beta \left(J^2 \sum_j \alpha_{ij} q_j + h_r^2 \right)^{\frac{1}{2}} x \right]$$

每个 TLS 的内能 u 可表示为

$$u = -\frac{1}{2} \beta J^2 (1 - q^2) - \beta h_r^2 (1 - q) \quad (6-39)$$

根据上式, 可以求出附加的比热容 $\Delta c_v = \partial u / \partial T$ 。需要指出的是, 两级系统模型仅仅是热力学函数的最低阶平均场近似, 只能定性描述附加比热容的行为。

6.4 测试方法

低维材料的比热容测量会面临诸多限制, 例如常规方法测量时需要多的样品量, 但常常难于合成足够多的低维材料样品; 低维薄膜材料淀积在衬底上, 衬底的存在增加了薄膜材料比热容测量的难度; 有的难于分离出来, 需要在线测量。针对低维材料的这些特点, 研究者研发出各式各样适合测量低维材料比热容的新方法和新装置, 如微量热法、薄膜差式扫描量热法、 3ω 法等等, 本节将对这些方法进行介绍。

6.4.1 微量热法

测量薄膜样品主要面临两方面的问题, 首先, 衬底、测温传感器和加热器都有明显的比热容, 需要在测量时减去; 其次, 由于电路连线, 所以不可能像测量块体材料一样, 使得热连接很小, 以至于可以进行比热



容的绝热测量。Denlinger 等人设计了一种微量热计,可以测量 1.5~800 K 温度范围内薄膜的比热容^[28]。他们采用松弛时间法,利用制成的量热卡计已对多种金属薄膜进行了比热容的测定,证明了系统的稳定性和可靠性。

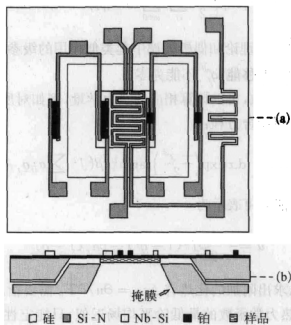


图 6.5 薄膜量热计结构示意图

(a) 量热计结构, (b) 溅射样品时的掩膜

微量热法测量的关键元件是薄膜量热计(如图 6.5 示),制造该量热计使用了低压化学气相沉积(LPCVD)和腐蚀等微制造技术。在较高温部分(40~80 K),采用铂(Pt)薄膜作为加热器和测温传感器;在较低温部分,采用更为灵敏的 Nb-Si 合金薄膜(含 Nb 原子比 12%,电阻温度关系为 $R \propto T^{-2}$),大小为 $0.25 \text{ cm} \times 0.25 \text{ cm}$ 的方形样品淀积在量热计的背面。

测量时采用松弛方法(relaxation method)。把沉积上样品的薄膜微量热计紧贴在一铜块上,铜块作为热汇且保持温度为 T_0 。对薄膜样品的加热元件通以一小的直流电流(通常为 $5 \sim 300 \mu\text{A}$),该电流产生的焦耳热使得样品及其附着物(样品下的无定型 Si-N 膜、薄膜测温元件和薄膜加热元件本身)温度升高到 $T_0 + \Delta T$, ΔT 由样品和外界之间的热连接 K_{eff} 决定, K_{eff} 包括 Au-Pd 的热传导、无定型 Si-N 边和高温下的热辐射引起的总体效果。当关掉电源时,样品加热元件松弛回 T_0 , 温度随时间的变化关系可由下式表示:

$$T = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (6-40)$$

其中 $\tau = c_T/K_{eff}$ 且 c_T 是样品及其所有附着物的比热容总和。

利用松弛方法确定样品的比热容包括四个独立的测量,即松弛时间常数 τ 、热连接 K_{eff} 、各附着物的热容以及样品的体积或重量。

6.4.2 差分扫描量热法

差示扫描量热计(DSC)是一种常用的测量比热容的方法^[26]。试样在线性的程序温度控制下,流入样品的瞬间热量与样品的比热容成正比,二者关系可用下式表示

$$\frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (6-41)$$

式中 m 为试样重量, c_p 为试样比热容, Q 为输入热量, T 为试样温度, t 为升温时间。测定时以标样蓝宝石作基准,首先测定空白基线,即空试样盘的扫描曲线 $f_0(T)$,后在同一条件下使用同一试样盘依次测定蓝宝石和样品的 DSC 曲线 $f_r(T)$ 和 $f_s(T)$,然后根据下式可计算样品比热容

$$c_{ps} = \frac{m_r c_{pr} [f_s(T) - f_0(T)]}{m_s [f_r(T) - f_0(T)]} \quad (6-42)$$

其中 m_r 和 m_s 分别为参比标样和待测样品的质量, c_{pr} 和 c_{ps} 分别为参比标样和待测样品的比热容。实验升温速率一般取为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,常通以流量为 $20\text{ ml}/\text{min}$ 的氮气作为保护气氛。

DSC 一般可用来测量纳米粉体的比热容^[27],但在许多情况下,很难合成足够用于 DSC 测试的样品,或薄膜样品难于从衬底分离出来,这时需要专门的量热装置,比如专门针对纳米尺度和低温条件测量的微型差热扫描量热计(μDSC)和薄膜差式扫描量热卡计(TDSC)。

现代微型差式扫描量热计(μDSC)采用的是微热板结构。由于设计和加工一些具有高耦合效率和快速响应的测试结构是深入研究微尺度热物性的有效手段,在实验传热学上,加热器是一个重要的工作平台^[28]。在微尺度范畴,微加热器是非常重要的工具。微热板就是一种微型加热器^[29]。它是以悬空的介质薄膜作为电绝缘的机械支撑板,充当热源的薄膜电阻条和待测薄膜样品分别制作在介质薄膜的两面,成为三明治结构,如图 6.6 示。这种悬空结构使微热板具有非常高的电



(光)热耦合效率及非常小的热惯性,特别适于用作超薄薄膜传热研究的实验载体。传统 DSC 系统是用于测试和分析体积大于 1 mm^3 的样品的热量变化,而 μDSC 可用于测量总体积为 $10 \sim 5 \mu\text{m}^3$ 的薄膜样品。美国标准技术研究所(NIST)正在致力于开发 μDSC 系统,其结构见图 6.6。两个微热板单元由悬空 SiO_2 膜(白色)支撑,薄膜样品将沉积在其中一块微热板上,中间是 N 个多晶硅-铝热偶节点的串联,从而可由两板温差 ΔT 引起的热偶电压放大 N 倍,这种差热方式能够提高测试精度。当边缘的多晶硅加热电阻以相同功率同时加热时,薄膜样品的存在使两微热板有温差,通过这个温差可以考察薄膜样品的热特性。

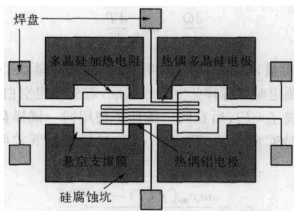


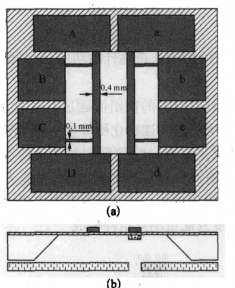
图 6.6 微型差式扫描量热计结构示意图

L. H. Allen 等^[30,31]设计的薄膜差式扫描量热卡计(TDSC)具有更简单的结构,如图 6.7 所示,两个厚度为 30 nm 的 Ni 条作为加热器对:一个是参比加热器;另一个为样品加热器。厚度为 100 nm 的 Si-N 作为样品的衬底。目前已用于测量小到 0.1 nm 厚的 Sn 膜的热容。测量在真空中进行,电流脉冲加于 Ni 条上产生焦耳热,利用 Ni 条的温敏特性得到温度 T ,利用 Ni 条的电流、电压得到系统热流 $Q = IV$, 则系统热容 C 为

$$C = \frac{dQ/dt}{dT/dt} \quad (6-43)$$

其中 t 为时间。通过对比量热计在有样品和无样品时的响应,就能得到样品的热容,进而推求出比热容等参数值。TDSC 的特点是快速加热、快速测量,可以高达 $10^6 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 的升温速度快速扫描,从而减小热损失对测试结果的影响,精度达 0.20 nJ/K 。

除了差式扫描量热法,松弛法也用于测薄膜材料的热容及比热容。



□ Si框架 ▨ Si-N ■ Ni加热器 ▤ 样品 ▩ 掩膜

图 6.7 薄膜量热计

(a) 平面图; (b) 截面图

国内唐桢安^[28]等人也在致力于微热板量热卡计的研究,其研制的微热板已达到 $3 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的超高升温速度。

6.4.3 绝热量热法

绝热量热法是热化学和热物理研究领域一种重要的实验方法,它通过精密智能温度控制技术使量热计的样品池与周围环境的热交换减少到最小,以达到严格绝热的目的,由于测量精度高,这种技术已广泛用于测量物质宽温区热容和研究相变^[32]。

绝热量热计测试比热容的基本原理是:将一定质量的试样密封入量热计内,达到所需要的试验温度后,通入直流电加热量热计系统(包括试样、试样容器等),使之产生很小的温升。同时,通过调节绝热外壳的表面加热护套,使之也产生一个相同的温升,并保持与量热计系统的温度相等。此外,量热计系统与绝热外壳之间的空隙抽成真空,并加有辐射屏,以防止和大大减小它们之间的气体传导、对流和辐射的热交换。这样,量热计系统与绝热外壳之间便处于绝热的状态。测出输入量热计系统的热量及其温升,通过下式便可求出试样的比热容

$$\frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} + W_c \frac{dT}{dt} \quad (6-44)$$

$$c_p = \frac{1}{m} \left[\frac{dQ/dt}{dT/dt} - W_c \right] \quad (6-45)$$

其中 dQ/dt 是单位时间内输入量热计的功率, m 是试样的质量, W_c 为卡计系统的能当量。

国内外学者对绝热量热法的前沿问题进行了大量研究, 主要向低温和小样品方向发展。中科院大连物化所谭志诚等多年来对绝热量热计进行了开发和研究, 特别是在中科院仪器创新项目的资助下, 建立了 70~580 K 小样品全自动精密绝热量热装置, 图 6.8 是 70~580 K 小样品全自动精密绝热量热装置示意图。绝热量热系统主要由试样、样品池、加热元件、绝热组件和温度及能量测量组件构成^[33]。

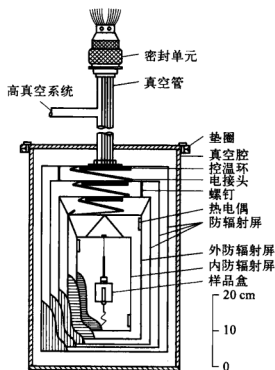


图 6.8 全自动绝热量热计结构示意图

样品装入样品池后, 用小型管箐将嵌有铅锡合金垫片的螺帽盖与池体旋紧, 通过盖上的毛细管抽出池内空气, 并充入一定量的氦气, 然后夹断毛细管末端并用高温焊锡加焊断口处。经重量法检查证实密封可靠后。把样品池悬挂在内层绝热屏的顶盖上, 连接温度计、加热器、热电偶所有导线并通过试测检查所有电路。随后安装辐射屏并密封真空室, 将其抽空到 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa, 以脱除其内部各部件所吸附的气体。在室温以

下的实验用装有液氮致冷剂的杜瓦瓶作低温恒温器, 80 K 以下的低温通过机械泵将液氮抽空减压制冷而获得。室温以上实验则在真空室外加一可调温度的保温套辅助控温, 保温套跟踪量热计的温升并保持与样品池的温差在 30~50 K 左右。在样品池的温度高于 300 K 以后, 调节温控仪附加电势信号, 使外绝热屏温度比内绝热屏低 0.3~0.5 K 左右, 以消除内绝热屏温度超调现象。上述所有措施保证了在整个实验温区内绝热屏与样品池的温差可维持在 0.5 mK 左右; 样品池在平衡期的温度变化率可稳定在 0.1 mK/min 以内。

每一温度点的热容测量周期由 3 个数据采集过程组成: 初期的稳态温度, 电能的输入(加热主期)和末期的稳态温度的采集。在测定初期温度变化率和稳态温度之后把电能引入样品池。通电时间为 10 min, 每次实验的温升在 300 K 以下为 2~4 K, 300 K 以上为 3~6 K。当加热主期(通电期间)结束后, 计时器自动切断加热电流。样品池温度达到平衡时(约 10 min), 测定末期的温度变化率和稳态温度。在一系列的测量中, 上一次测量的末期温度变化率被用作下一测量初期的温度变化率。上述测量操作均由计算机按设定程序从低温到高温自动进行。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔热容实验值的标准偏差为 $\pm 0.28\%$, 与美国标准局数据比较, 相对偏差在 $\pm 0.4\%$ 以内。

谭志诚及合作者利用绝热量热法测量了纳米 $\text{ZnO}^{[13]}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2^{[34]}$ 、 $\text{TiO}_2^{[12]}$ 等纳米粉体的比热容, 图 6.9 所示是纳米 TiO_2 粉体比热容和相应大颗粒 TiO_2 粉体比热容的对比。从图中曲线可以看出: 在所研究的温区内纳米晶 TiO_2 超微粉热容随温度的变化是连续上升的光滑曲线, 表

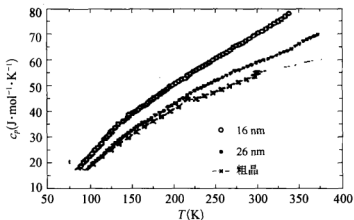


图 6.9 纳米 TiO_2 粉体比热容与温度关系图



明它没有相变和其他热异常。各样品曲线相对位置不同,表明在同一温度下其能态不同($dH = c_p dT$)。按表面能理论:通常粒子半径越小,比表面积越大,比表面自由能越大,能量越高。故同一晶型的锐钛矿纳米晶 TiO_2 超微粉,16 nm 锐钛矿型纳米晶超微粉比 26 nm 锐钛矿型纳米晶超微粉能量高;粗晶能量最低;相比较之下,相同量的 TiO_2 锐钛矿型纳米晶超微粉,在图 6.9 的 $c_p - T$ 曲线中,16 nm 的 TiO_2 位置最高,26 nm 的 TiO_2 次之,粗晶位置最低;另外,相同量的无定型态 TiO_2 比结晶体 TiO_2 能量较高也是造成 16 nm TiO_2 曲线位置较高的一个原因。

6.4.4 3 ω 法

在第三章中,我们讨论了利用 3 ω 法测量薄膜材料的导热系数。在测量导热系数时,比热容信号被略去。Lu 等人^[35]发展了 3 ω 法,使之可用来测量纳米棒状材料的比热容。在该方法测量中,均一的棒状或纤维状的样品按测量电阻的四探针结构连接,如图 6.10 所示,外面两接头用于通入电流,里面两接头用于测量加在样品上的电压。与单纯测量电阻不同的是:(1) 测量电压两接头之间的样品必须悬空,这样样品的温度才会由于加热发生变化;(2) 所有的接头必须是热的良导体,这样才能保证接头处的温度和热汇(蓝宝石衬底)相同;(3) 为减少气体对流和辐射造成的径向热损,样品置于高真空中,并且周围环境的温度保持和热汇的温度相同。

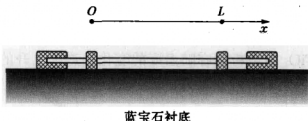


图 6.10 3 ω 法测试结构示意图

在图 6.10 所示样品中通以交变电流 $I_0 \sin \omega t$, 由于焦耳热引起的样品温度的变化可用如下微分方程来描述:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{I_0^2 \sin^2 \omega t}{LS} [R + R'(T - T_0)] \quad (6-46)$$

其初始条件和边界条件为

$$T(x, 0) = T_0 \quad (6-47a)$$

$$T(0, t) = T_0 \quad (6-47b)$$

$$T(L, t) = T_0 \quad (6-47c)$$

其中 c_p 、 k 、 R 和 ρ 分别是样品的比热容、导热系数、电阻和密度, T_0 是热汇的温度, $R' = (dR/dT)_{T=T_0}$, L 和 S 分别是被测样品的长度和厚度。通过求解上述边界条件下的方程,得到

$$T(x, t) - T_0 = \frac{2I_0^2 R}{\pi k S / L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^n]}{2n^3} \sin \frac{n\pi x}{L} \left[1 - \frac{\sin(2\omega t + \phi_n)}{\sqrt{1 + \cot^2 \phi_n}} \right] \quad (6-48)$$

其中 $\cos \phi_n = (2\omega\gamma)/n^2$, 上式右边和项前面系数 $(2I_0^2 R)/(\pi k S / L)$ 为样品中心处温升, 该项仅和导热系数 k 有关, 而与比热容 c_p 相关的信息与温度波动幅度有关。温度的变化引起电阻变化, 图 6.10 中里面两个接头电阻的变化和样品平均温度变化成正比, 即

$$\Delta R = \frac{R'}{L} \int_0^L [T(x, t) - T_0] dx \quad (6-49)$$

利用式(6-48), 则

$$\Delta R = R' \frac{2I_0^2 R}{\pi k S / L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^n]^2}{2\pi n^4} \left[1 - \frac{\sin(2\omega t + \phi_n)}{\sqrt{1 + \cot^2 \phi_n}} \right] \quad (6-50)$$

推导上式还用到了如下关系式

$$\int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} dx = [1 - (-1)^n] \frac{L}{n\pi} \quad (6-51)$$

ΔR 式子中包含了一个 2ω 的信号, 电流 $I_0 \sin \omega t$ 包含一个 1ω 的信号, 由于通过样品的电压等于电流乘以电阻, 所以电压包含一个 3ω 部分 $V_{3\omega}(t)$ 。采用锁相放大器测量的信号 $V_{3\omega}$ 可表示为

$$V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 L R R'}{\pi^4 k S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \quad (6-52)$$

其中 γ 为样品的时间常数, $\gamma = L^2/(\pi D)$ 。通过利用式(6-50)对实验数据进行拟合, 可以得到导热系数 k 和时间常数 γ , 进一步求得比热容为



$$c_p = \frac{\pi^2 \gamma k}{\rho L^2} \quad (6-53)$$

在极限低频条件下,即 $\omega\gamma \rightarrow 0$ 时,比如样品非常细长,这时 $V_{3\omega}$ 几乎与频率无关,即

$$V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 LRR'}{\pi^4 kS} \quad (6-54)$$

这种条件下,只能得到样品的导热系数,而无法求得样品的比热容。

在极限高频条件下,即 $\omega\gamma \rightarrow \infty$ 时,所有的 ϕ_n 趋近于零,这时 $V_{3\omega}$ 可简化为

$$V_{3\omega} = \frac{I^3 RR'}{4\omega\rho c_p L S} \quad (6-55)$$

这种条件下,只能得到样品的比热容,而无法求得样品的导热系数。

误差分析表明,在 $0 < 2\omega\gamma < 4$ 的频率范围内,通过拟合方法得到的导热系数和比热容的误差均小于 $\pm 0.1\%$ 。Lu 等人^[35]用 3ω 方法测量了直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、长度为 8 mm 的铂(Pt)线的热物性,发现得到的导热系数、比热容和 Lorentz 数均与文献报道的数值符合得很好,证实了 3ω 法可用来测量棒状或纤维状导电材料的热物性。

6.4.5 高精度交流量热法

利用绝热方式测量比热容,一般需要测量孤立样品的温度升高和输入热量之间的关系,但对于微/纳米材料,样品量往往很小,而且很难形成绝热条件。通常的解决方式是如微量热法中用到的松弛技术,即样品和样品池之间的热导为 K ,而样品受到加热后回到样品池温度的时间常数为 $\tau = C/K$ 。使用这种热连接有两方面的好处,一方面可以很好地控制样品的平均温度;另一方面可以采用周期热源来提高灵敏度^[36]。

高精度交流量热(ac calorimetric)法中,热电偶不仅用来测量样品的温度,而且也作为向样品输送热量的通道。如图 6.11 左图所示,热电偶固定在可变温平台上,该平台与主盘连接。平台和主盘之间的热导 K_p 应该远大于热电偶的热导 K 。对于小样品,进入和离开样品的热量对平台的温度影响很小。

如果给加热元件通以电流 $I = I_0 \sin(\omega t/2)$,则平台的热反应为

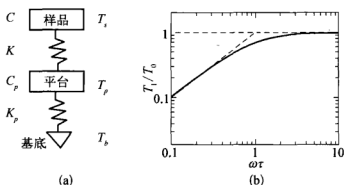


图 6.11 交流量热计

(a) 热通道图; (b) 测量结果图

$$T_p = T_b + T_{offset} + T_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (6-56)$$

其中 T_b 是主盘控制的基底温度, T_{offset} 是直流偏移量, 可表示为

$$T_{offset} = I_0^2 R_H / 2k_p \quad (6-57)$$

T_0 是和频率有关的幅度, 可写成为

$$T_0(\omega) = T_{offset} [1 + (\omega\tau_p)^2]^{-1/2} \quad (6-26)$$

上式中 $\tau_p = C/K_p$, 且 C 是平台的热容, K_p 是平台到基底盘之间的热导。

当 $\omega \ll \tau_p^{-1}$ 时, 平台的温度可写成为

$$T_p = T_{avg} + T_0 \sin \omega t \quad (6-58)$$

其中 $T_{avg} = T_b + T_{offset}$ 。利用能量守恒定律, 可以动态分析样品-平台系统, 得到如下关系式:

$$\dot{Q} - \frac{CdT_s}{dt} = K(T_s - T_p) \quad (6-59)$$

如果无直接加热, 即 $\dot{Q} = 0$, 则

$$\frac{dT_s}{dt} = -\frac{(T_s - T_p)}{\tau} \quad (6-60)$$

把式 T_p 表达式代入, 得到

$$\frac{dT_s}{dt} + \frac{T_s - T_{avg}}{\tau} = \frac{T_0}{\tau} \sin \omega t \quad (6-61)$$



求解方程得到温差 $\Delta T = T_s - T_p$ 的表达式为

$$\Delta T = T_1(\omega\tau)\cos(\omega\tau + \phi + \pi) \quad (6-62)$$

式中

$$T_1(\omega\tau) = T_0[1 + (\omega\tau)^{-2}]^{-1/2} \quad (6-63a)$$

$$\phi = \cos^{-1}\{[1 + (\omega\tau)^2]^{-1/2}\} \quad (6-63b)$$

所以温差 ΔT 和加热正弦波有一个相移 $\phi + \pi$, 幅度减小因子 F 为

$$F = T_1/T_0 = [1 + (\omega\tau)^{-2}]^{-1/2} \quad (6-64)$$

图 6.11 右图给出了 F 和 $\omega\tau$ 的关系。热电压 ΔV 和温差 ΔT 相关, 通过测量 F 和 ϕ , 可以求出时间常数 τ , 即

$$\tau = \omega^{-1}(F^{-2} - 1)^{-1/2} \quad (6-65)$$

或

$$\tau = \omega^{-1}[(\cos \phi)^{-2} - 1]^{1/2} \quad (6-66)$$

热导 K 由标定来确定, 因而热容由关系式 $C(T) = K(T)\tau(T)$ 求出。对于 $F \ll 1$, $C = FK/\omega$ 。

Graebner 利用这一交流量热技术测量了长度为 $1180 \mu\text{m}$ 、半径为 $77.7 \mu\text{m}$ 、质量约为 $50 \mu\text{g}$ 的铜丝的比热容, 测量值和文献标准值相当^[36], 说明该尺度下尺度效应仍不明显。如果加工工艺能够实现更小样品的连接, 这种高精度交流量热法可以对其比热容进行测量。

6.4.6 悬膜加热法

薄膜往往沉积在特定的衬底上, 尤其是纳米尺度薄膜, 衬底的存在使

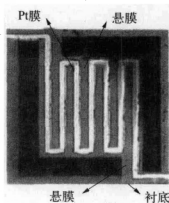


图 6.12 悬膜结构图

得测量热物性非常困难。第三章中介绍了应用微制造技术, 把待测试样制备成悬膜, 实现纳米厚度金属薄膜导热系数的测量。在测量薄膜比热容时, 也可以把待测薄膜制成悬膜, 通过测量该悬膜在输入功率加热下的温度变化, 从而求出比热容^[37]。

图 6.12 表示的是用来测量 Si_3N_4 薄膜比热容的悬膜, 图中 Si_3N_4 微悬膜是利用硅微机械加工技术制作出来的。在 (100) 晶面, 双面抛光 N 型单晶硅片上制作出面积为

500 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 悬膜,其厚度包括 0.4 μm , 1 μm , 2 μm 三种;悬梁的尺寸为 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 。在悬膜上有加热/测温的 Pt 薄膜电阻,其线宽 20 μm ,厚度 100 nm。

根据传热介质的不同,悬膜的总热导 K 可以分成 3 部分:悬梁热导 K_b 、辐射热导 K_r 、气体热导 K_g , K 的表达式为

$$K = K_b + K_r + K_g \quad (6-67)$$

当悬膜温度 T_{mem} 高于环境温度 T_{sur} 时,悬膜和周围环境便存在热传递。悬膜损失热功率 E 和悬膜的热导 K 满足:

$$E = K(T_{\text{mem}} - T_{\text{sur}}) \quad (6-68)$$

作为一种优良的感温材料,Pt 电阻 $R(T)$ 在 0~100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内可以表示为

$$R(T) = R_0[1 + \beta(T - T_0)] \quad (6-69)$$

式中, R_0 为温度 T_0 时 Pt 加热电阻的阻值; β 为 Pt 的温度系数。利用电压-电流法得到 $R(T) = U/I$,从而得到悬膜的温度 T 。在悬膜被加热的瞬态过程中,由于整个系统处于非绝热状态,其升温过程随时间的变化规律可用下式表示:

$$T(t) = \Delta T[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (6-70)$$

式中 t 为升温的时间, ΔT 为升高的温度, τ 为热时间常数且满足

$$C = K\tau = \rho V c_p \quad (6-71)$$

式中, C 为悬膜的热容, ρ 为密度; c_p 为比热容; V 为悬膜的体积。

在室温条件下,将悬膜分别放置在暴露的空气中及真空中,在加热电阻中通直流电流,到稳定状态时,测得电流 I 及其两端电压 U ,此时悬膜损失的热功率 $E = UI$ 。根据式(6-70)得到悬膜的温升 ΔT ,再由式(6-68)得到其热导 K 的值。通过改变电流 I 的大小来改变悬膜的温度,得到悬膜的热导 K 与其温度 T_{mem} 的关系曲线。悬膜在空气中热导和真空中热导的差值便是 K_g 。对 Pt 薄膜电阻加恒定电流,电阻产生焦耳热,使得悬膜有一个瞬态升温的过程。悬膜的温度 T_{mem} 随时间 t 的增加逐渐升高,由于薄膜电阻有正的温度系数,阻值增大,其两端的电压值 U 增大。由式(6-68)可知损失的热功率 E 也逐渐变大,但当加热功率 UI 和 E 相等时,系统达到平衡状态,悬膜的温度不再变化。实验测得的悬膜 Pt



薄膜电阻两端的电压 U 与加热时间 t 之间的关系曲线反映的是升温的瞬态过程, 根据式(6-70), 能求出热时间常数 τ 。

上述测量方法中, 需要在悬膜上淀积用于加热和测温的金属 Pt 薄膜, 这主要是针对电绝缘薄膜材料设计的。对于金属薄膜可以直接测出热物性参数, 如第三章中讨论过的, 用悬膜法测量导热系数, 对于特征直径很小(如小于 100 nm), 其时间常数一般都小于 $1 \mu\text{s}$ 。因此如果想用悬膜法测量纳米尺度薄膜的比热容, 所采用的数据采集系统要有非常高的速度。

6.5 几类典型低维材料 比热容的实验结果

6.5.1 薄膜材料的比热容

Lai 等人^[31]利用薄膜差式扫描量热法测量了厚度为 0.1~2 nm 的 Sn 薄膜的比热容, 采用掩膜保护, 不同量的 Sn 薄膜被连续沉积在 Si-N 膜上。图 6.13 表示的是不同厚度 Sn 薄膜热容随温度变化的情况, 图中 0.1 nm 厚度对应 2.3×10^{-9} g 的质量。热容曲线的峰位置代表纳米 Sn 的平均熔点。

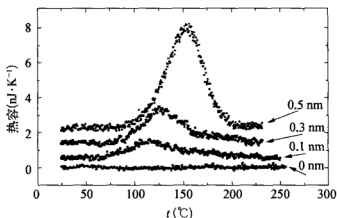


图 6.13 Sn 薄膜热容随温度变化的情况

图 6.14 给出了厚度为 0.1~2.5 nm 的 Sn 膜的熔点。图中熔点随厚度变化的情况说明, 随着厚度的减小, Sn 膜的熔点降低, 厚度小于 2 nm 的薄膜, 其熔点均低于 200°C , 这与金属 Sn 的熔点 232°C 存在非常显著的差别。

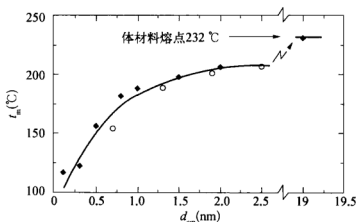


图 6.14 Sn 薄膜熔点随厚度变化的情况

图 6.15 所示的是不同厚度 Sn 薄膜的热容, 图的右边坐标是利用金属 Sn 热容 (227 J/g) 计算的厚度。利用 TDSC 分析, 该量热计的 Sn 量的测量精度可达 0.04 nm 或 1 ng。这是目前最高灵敏度的扫描量热计, 通过测量材料的热容, 该量热计可用作测量 ng 量的纳天平。热容峰值的大小和熔化能量直接相关, 归一化熔化热表现出尺度依赖性, 对于金属 Sn, 其熔化热为 58.9 J/g, 而厚度为 0.1 nm 的薄膜, 熔化热降至 17 J/g。

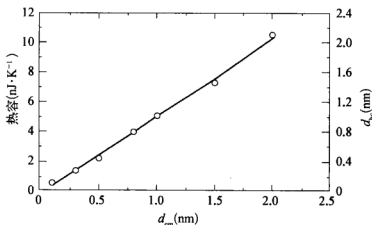


图 6.15 Sn 薄膜热容随厚度变化的情况

Denlinger 等人^[25]利用微量热计法测量了厚度范围为 150~600 nm 的 Au 和 Al 薄膜的比热容, 发现在 4~360 K 温度范围内, 薄膜样品的比热容和相应体材料的比热容相当, 可能在该尺度范围内, 比热容的尺度效应尚不明显。图 6.16 是 Au 薄膜样品的比热容, 通过测量单层和双层薄膜样品的热容, 可以方便地扣除附着物的热容, 从而求出薄膜层的比热容。

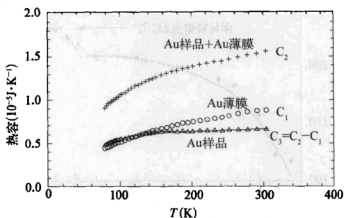


图 6.16 Au 薄膜的比热容

第一层 Au 厚 290 nm (35 μg), 第二层 Au 厚 390 ± 40 nm (47 ± 5 μg)

另外,宋等人^[37]利用悬膜法测量了面积为 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的等厚度 Si_3N_4 悬膜的热导 K 、悬梁热导 K_b 、气体热导 K_g 、热时间常数 τ 、密度 ρ 等参数在 20°C 时的值,发现薄膜的比热容值比体材料的值 $500 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 大。

6.5.2 碳纳米管的比热容

碳纳米管是比较典型的准一维材料,因其结构的特殊性,人们对碳纳米管的性质非常感兴趣,对其电学、光学、力学和热学性质均进行了大量研究。比热容的研究对深入理解碳纳米管内电子和声子的激发具有非常重要的价值,特别是低温条件下的比热容行为包含了系统尺度和激发模式的信息。由于碳纳米管是由二维薄片卷曲而成的准一维系统,可以预计将同时表现出一维和二维的行为,这与石墨的二维和三维的行为不同。

Masaru 等人^[38]采用松弛法测量了多壁碳纳米管(MWNT)束的比热容。所用样品由化学气相沉积法制得,图 6.17 是 MWNT 管束的



图 6.17 MWNT 管束 SEM 图

高分辨率扫描电镜图, MWNT 管束为直径 3 mm 的圆柱状,长度约为 3 mm,质量为 2.2 mg。高分辨率透射电镜(TEM)分析显示, CNT 的直径在 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 范围,管壁层数在 $15 \sim 25$ 层。

图 6.18 所示为 MWNT 管束比热容随温度变化的情况,图中同时给出了计算得到的二维石墨和石墨体材料的比热容。由图 6.18 可见,在 80 K 以上,三者的比热容几乎相同。然而,在 80 K 以下,由于声学支声子的状态密度(DOS)不同,三种材料比热容行为各不相同。石墨体材料从二维向三维行为转变发生在 50~80 K 间,这种转变直接的效果是 50 K 以下,石墨的比热容迅速减小;二维石墨层中垂直平面方向的声学支声子占主导地位,导致其低温比热容和温度成线性关系;碳纳米管在 250~40 K 范围内,比热容和温度几乎成线性关系,当温度低于 40 K 时,长波声学支声子开始占主导地位,加上轴向声学支和螺旋声子,同时纳米管层与层之间的耦合益发显著,MWNT 的比热容行为转变发生在 35 K。MWNT 的转变温度低于石墨体材料,说明 MWNT 层与层之间的耦合比石墨弱,这可能与 MWNT 层间距较大有关。由于 MWNT 管束内管与管之间耦合非常弱,因此从一维到三维的转变发生在更低的温度。

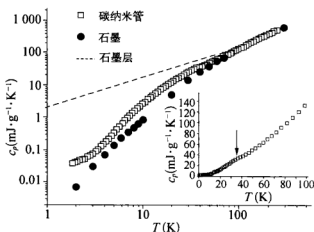


图 6.18 MWNT 管束比热容和温度的关系图

注:内插图是 MWNT 样品的比热容,箭头所指为转变点。

Lu 等人利用 3ω 法研究了碳纳米管束^[39]和碳纳米管阵列的热物性。图 6.19 表示了碳纳米管阵列的比热容,内插图是所测碳纳米管的比热容和用于对比的石墨的比热容与 300 K 下石墨比热容的比值。由图可见,在所研究温度范围内,碳纳米管的比热容和温度之间几乎成线性关系,这与声子比热容占主导地位有关。

Mizel 等人^[40]研究了多壁和单壁碳纳米管束的比热容,发现 MWNT 的低温比热容行为和石墨类似,他们认为这是由于大管径 MWNT 的结构和石墨类似造成的。基于力常数动力学模型,对 1~5 层碳纳米管的低

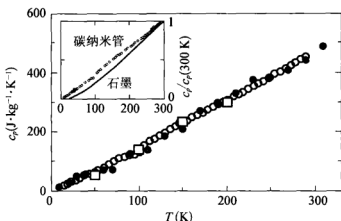


图 6.19 CNT 阵列比热容和温度关系图

温比热容行为的计算结果显示,单壁碳纳米管(SWNT)的低温比热容同 $T^{1/2}$ 成正比;当层数逐渐由 1 增加到 5 时, $T^{1/2}$ 关系转变为线性关系,表明纵向声学支和螺旋声子超越横向声学支声子,并处于主导地位^[41]。

在低温下,只有声学支声子产生的状态密度(DOS)起作用,SWNT 有四种声学支声子^[42]。在 CNT 管束内,相邻碳管的扭转和螺旋两种模式耦合在一起,成为光学支。但是由于 MWNT 的结构非常复杂,目前还没有起声子 DOS 的信息。对于管径在 25~30 nm 的 MWNT,管壁在 15~25 层,可认为起声子 DOS 和石墨的三维情况相同。

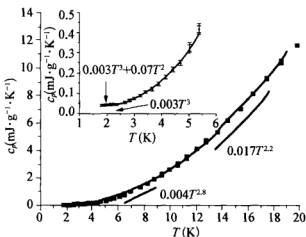


图 6.20 20 K 以下 CNT 比热容和温度关系图

图 6.20 所示为温度在 20 K 以下 MWNT 的比热容随温度变化的情况,内插图是 5 K 以下的比热容。在 5~10 K 范围内, c_p 同 $T^{2.8}$ 成正比;

在 10~20 K 范围内, c_p 同 $T^{2.2}$ 成正比。Benedict 等人^[43]从理论上得出, 低温下 MWNT 的声子状态密度根据碳管管径的不同, 可以表现为一维、三维或处于其中。当温度低于 5 K, 管与管之间的耦合增强, 由于声学支声子的贡献, 比热容表现出很强的 T^3 关系, 但图 6.20 中内插图曲线的最佳拟合关系式是 $c = 0.003T^3 + 0.07T^{-2}$, 这暗示热容包含了电子、声子和原子核等方面的贡献, 在不同温度范围内, 比热容呈现独特的关系。声子的贡献成 T^3 关系, 电子的贡献成 T 关系, 而核的贡献成 T^2 关系。

6.5.3 纳米颗粒的比热容

Wang 等人利用绝热量热法对不同粒径的纳米非晶 SiO_2 进行了低温热容测试^[44], 相应结果示于图 6.21。在相同温度下, 纳米非晶 SiO_2 的热容大于常规非晶的热容, 即纳米材料较之同构常规材料出现热容增强效应。晶粒尺寸愈小, 则热容增强愈大。从图 6.21 可以看出, 纳米非晶比表面积愈大, 增强热容也愈大。在低温 ($T < 20$ K) 时, 纳米非晶 SiO_2 的热容符合 Debye 热容公式, 其 Debye 温度 (θ_D) 低于常规非晶, 相同粒径的纳米非晶比表面积大的 θ_D 低; 相同粒径的纳米非晶, 比表面积大的热容、焓、熵及 Gibbs 自由能值增大。研究发现, 表面效应明显影响材料的热力学性质, 粒径相同的同种材料, 比表面积大的相转变温度高、热容增强、焓和熵值增大、吉布斯自由能更负。例如, 两种比表面积不同的纳米非晶 SiO_2 和常规粗晶 SiO_2 的 Debye 温度 (θ_D) 明显不同: SiO_2 ($640 \text{ m}^2/\text{g}$) 为 93 K; SiO_2 ($160 \text{ m}^2/\text{g}$) 为 112 K; SiO_2 (粗晶) 为 198 K^[32]。

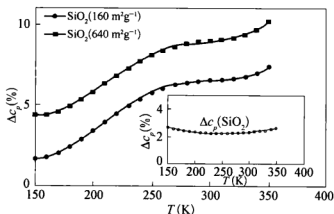


图 6.21 纳米非晶 SiO_2 的比热容增加量

注: 图的右下角是比表面积为 $640 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 SiO_2 相对于 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ SiO_2 的比热容增加量 Δc_p %。



纳米 TiO_2 粉体是一种应用非常广泛的材料,谢华清^[27]利用 DSC 测量多种纳米 TiO_2 粉体的比热容。图 6.22 给出了比表面积为 $501 \text{ m}^2/\text{g}$ 的无定型 TiO_2 的比热容的增加值。从图 6.22 可以看出,粉体的比热容随温度的升高而增大,其增加量用三次多项式来拟合,可以得到,无定形 TiO_2 粉体比热容增加量(Δc_p)随温度(t)变化的关系式为

$$\Delta c_p = 387.6 + 2.045t - 0.01497t^2 - 0.0002024t^3 \quad (6-72)$$

在温度范围 $-90 \sim 0^\circ\text{C}$ 间,拟合值和实验值较好地吻合。

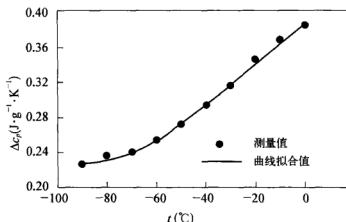


图 6.22 比表面积为 $501 \text{ m}^2/\text{g}$ 无定型 TiO_2 粉体比热容增加量与温度的关系图

比表面积为 $194 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径为 6.7 纳米的锐钛矿相的 TiO_2 粉体的比热容增加量示于图 6.23 中。如图所示, 纳米粉体的比热容明显大于粗晶材料; 比热容的增加量随温度的升高而增大。在温度范围 $-120 \sim 300^\circ\text{C}$ 间, 粗晶锐钛矿相 TiO_2 比热容随温度变化的关系式为

$$c_p = 655.4 + 1.428t - 0.004567t^2 + 0.000006038t^3 \quad (6-73)$$

纳米锐钛矿相 TiO_2 粉体比热容增加量随温度变化的关系式为

$$\Delta c_p = 73.41 + 0.615t - 0.007896t^2 + 0.0001164t^3 \quad (6-74)$$

从图 6.23 可以看出, 在温度范围 $-60 \sim 40^\circ\text{C}$ 间, 拟合值和实验值较好地吻合。值得注意的是, 当纳米粉体经高温煅烧后, 测得的比热容值与粗晶的比热容在 $-120 \sim 0^\circ\text{C}$ 温区内相当一致, 表明纳米粉体比热容的增大是由于其很大的比表面积和边界引起的, 当粉体经煅烧后, 粒径变大, 比表面积降低, 边界原子减少, 自由能下降, 比热容恢复为粗晶状态下的

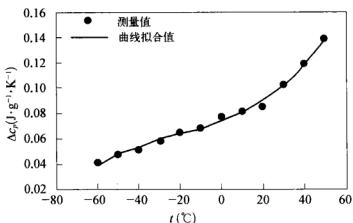


图 6.23 不同温度下平均粒径为 6.7 nm 的锐钛矿相 TiO_2 粉体比热容增加量与温度的关系图

值。有文献报道,用球磨方法制备的 Ru 和 AlRu 的纳米粉体,经煅烧后,其比热容仍大于粗晶,这是由于在球磨时,引入杂质所致^[16,17]。而谢华清实验中使用的纳米 TiO_2 粉体均是采用水热水解法制备,样品纯度较高,粉体经煅烧后,颗粒长大,其比热容值与粗晶的比热容相当一致。

6.5.4 纳米分子筛的比热容

王岚用水热法合成了晶粒尺寸为 75 nm 和 1 000 nm 的两种 ZSM-5 分子筛样品^[45],先通过 TG/DTG 及 DSC 等热分析手段,对不同粒径的纳米和微米级分子筛的表面吸附性能和热稳定性进行了研究,发现纳米分子筛的吸附性能大于相应的微米分子筛,纳米分子筛的热稳定性低于微米分子筛,前者的热异常起始温度为 1 300 K,后者为 1 450 K。从图 6.24

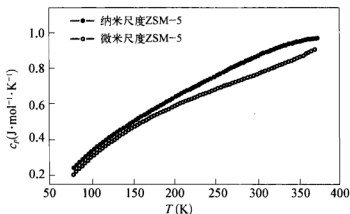


图 6.24 纳米分子筛 ZSM-5 和相应的微米分子筛的 c_p - T 曲线



的比热容测试结果可以看出,纳米分子筛的比热容明显高于微米分子筛,具有显著的热容增强现象。上述结果表明纳米分子筛的活性高于相应的微米分子筛。

6.6 纳米颗粒悬浮液的比热容

一般情况下,混合物的比热容可以用加和原理计算,具体表达式为

$$c_{p, mix} = w_1 c_{p, 1} + w_2 c_{p, 2} \quad (6-75)$$

其中 w 指混合物中某种物质的质量分数,下标 mix 指混合物,下标 1 和 2 分别指示两种物质。

对纳米颗粒悬浮液的比热容的实验研究很少。Higano 等人^[46]报道了磁性流体的比热容,所测量磁性流体由超微磁性粒子(Fe_3O_4)、表面活性剂和分散介质组成,所测量的两种磁性流体,一种以水为分散介质,另外一种以煤油为分散介质。其测量值与按混合物比热容加和原理计算的值相比,差值小于 6.7%。在他们实验测量范围内,实验值和加和原理计算值间的偏差小于 $\pm 6.7\%$,他们的结论是磁性流体的比热容符合加和原理。

谢华清^[27]利用差分扫描量热方法测量了纳米颗粒悬浮液的比热容,图 6.25 给出了平均粒径为 6.7 nm 的锐钛矿相 TiO_2 和液压油混合物的比热容,温度范围为 $0 \sim 140^\circ C$ 。对粉体质量含量为 0.20 和 0.40 的两种混合物,随温度升高,其比热容增大。很明显该混合物的比热容不符合加和原理。

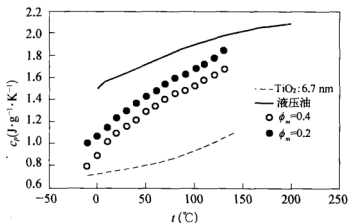


图 6.25 不同温度下粒径为 6.7 nm 的锐钛矿相 TiO_2 粉体和液压油混合物的比热容

图 6.26 给出了平均粒径为 6.7 nm 的锐钛矿相 TiO_2 和水的混合物冷却结冰后在低温下的比热容,即纳米粉末和冰混合物的比热容。图中虚线是根据式(6-75)计算得出的结果。对粉体质量含量为 24.4%(约 1/4)的混合物,其比热容随温度升高而增大;在温度 $-120 \sim -40^\circ\text{C}$ 范围内,纳米粉体混合物比热容实验值与加和原理吻合得较好(相对偏差小于 $\pm 3.0\%$,在实验的误差范围内);当温度大于 -40°C 时,比热容测量值明显偏离加和原理的计算值,并随温度的升高而迅速增大。粉体质量含量为 40%时,实验值符合加和原理的温度范围缩小,为 $-120 \sim -70^\circ\text{C}$;当温度大于 -70°C 时,比热容测量值随温度的升高而迅速增大,明显偏离加和原理的计算值。进一步增大纳米粉体质量含量,实验值符合加和原理计算值的温度范围进一步缩小。粉体质量含量为 50%时,实验值符合加和原理计算值的温度范围为 $-120 \sim -80^\circ\text{C}$;而当粉体质量含量达到 70.1%时(图 6.26),在测量温度范围内,实验值均大于加和原理计算值,而且随温度增加,二者的偏差增大。

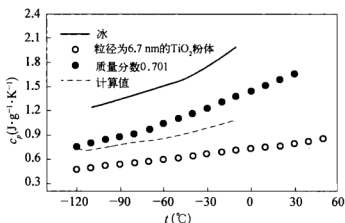


图 6.26 不同温度下粒径为 6.7 nm 的锐钛矿相 TiO_2 粉体和水混合物凝固后的比热容

Koppe^[47]推导出非自由表面的表面积对比热容的贡献。结果表明当粉体颗粒尺度减小到 10^{-6} cm(即 10 nm)时,其比热容将增大 10%。当颗粒分散到液体中后,颗粒和液体的原状态均被破坏。颗粒由原来的具备自由表面的状态变成非自由表面,虽然液体对颗粒的约束不如固体(如冰),但已经改变了颗粒表面自由能。当颗粒尺度较大时,比表面积很小,表面自由能对整个颗粒系统能量的贡献很小,可以忽略不计,所以因颗粒表面状态改变对比热容的影响很小,因此,当大尺度固体颗粒和液体进行



混合时,混合物的比热容与比热容加和原理符合得很好。但是对纳米尺度的颗粒来说,其比表面积很大,表面自由能在整个颗粒系统能量中占较大的比重,而且随颗粒尺度减小,表面自由能所占的比重增大,所以当颗粒表面的状态改变时,表面自由能的改变将在很大程度上影响颗粒的比热容,进而对混合物的比热容造成影响。另一方面,由于纳米颗粒的加入,液体的状态也发生了改变,其中一部分液体包覆在颗粒表面,形成一层液膜,液膜层内液体原子排列发生变化,其自由能状态也因此改变。

参考文献

- [1] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社 (1981).
- [2] A. Brager and A. Schuchowsky, The superficial density of the energy of natural vibrations [J], J. Chem. Phys. 14(1946) 569 - 570.
- [3] E. W. Montroll, Size effect in low temperature heat capacities [J], J. Chem. Phys. 18(1950) 183 - 185.
- [4] J. S. Dugdale, J. A. Morrison, and D. Patterson, The low temperature specific heat of titania [J], Proc. R. Soc. Lond. A 224(1954) 228 - 232.
- [5] H. Gleiter, Nanocrystalline materials [J], Progress in Materials Science 33 (1989) 223 - 315.
- [6] P. M. Oliver, and G. W. Watson, and S. C. Parker, Atomistic simulation of the surface structure of the TiO_2 polymorphs rutile and anatase [J], J. Mater. Chem. 7(1997) 563 - 568.
- [7] D. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, and K. Kawamura, Molecular dynamic simulation in titanium dioxide polymorphs: rutile, brookite, and anatase [J], J. Am. Ceramic Soc. 79(1996) 1095 - 1099.
- [8] H. Zhang, R. L. Penn, R. J. Hamers, and J. F. Banfield, Enhanced adsorption on surfaces of nanocrystalline materials [J], J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 4656 - 4662.
- [9] J. Rupp and R. Birringer, Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150 - 300 K) of nanometer-sized crystalline materials [J], Phys. Rev. B 36 (1987) 7888 - 7890.
- [10] O. Vergara, D. Heitkamp, and H. V. Lohnenysen, Specific heat of small vanadium particles in the normal and superconducting state [J], J. Phys. Chem. Solids 45(1984) 251 - 258.
- [11] H. Zhang and F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability in nano-

- crystalline titania [J], J. Mater. Chem. 8(1998) 2073 - 2076.
- [12] 吴新明, 邱友莹, 谭志诚等. 锐钛矿型 TiO_2 纳米粉的低温热容研究[M]. 无机材料学报 16(2001) 159~164.
- [13] 易求实, 吴新明, 谭志诚. 纳米粉 ZnO 的制备及低温热容研究[M]. 无机材料学报 16(2001) 620~624.
- [14] A. Revesz and J. Lendvai, Thermal properties of ball-milled nanocrystalline Fe, Co and Cr powders [J], Nanostructured Materials 10(1998) 13 - 24.
- [15] E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu, and W. L. Johnson, Structured and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu [J], J. Appl. Phys. 65(1989) 305 - 310.
- [16] H. J. Fecht, Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition [J], Nanostructured Materials 1 (1992) 125 - 130.
- [17] R. K. Wunderlich and H. -J. Fecht, Measurements of thermophysical properties by contactless modulation calorimetry [J], Int. J. Thermophys. 17(1996) 1203 - 1216.
- [18] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, Universal features of the equation of state of metals [J], Phys. Rev. B 29(1984) 2963 - 2969.
- [19] H. J. Fecht, Intrinsic instability and entropy stabilization of grain boundaries [J], Physical Review Letters 65(1990) 610 - 613.
- [20] H. Zhang and F. Banfield, A model for exploring particle size and temperature dependence of excess heat capacities of nanocrystalline substances [J], Nanostructured Materials 10(1998) 184 - 195.
- [21] J. Wang, D. Wolf, and S. R. Phillpot, Phonon-induced anomalous specific heat of a model nanocrystal by computer simulation [J], Nanostructured Materials 6(1995) 747 - 750.
- [22] R. Pirc and A. Holz, Specific heat of nanostructured materials [J], Nanostructured Materials 6(1995) 755 - 758.
- [23] M. Dupuis, R. Mazo, M. Onsager, Surface specific heat of an isotropic solid at low temperatures [J], J. Chem. Phys. 33(1960) 1452 - 1461.
- [24] M. Wagner, Structure and thermodynamic properties of nanocrystalline metals [J], Phys. Rev. B 45(1992) 635 - 640.
- [25] D. W. Denlinger, E. N. Abarra, Kimberly Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Weston, and F. Hellman, Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800 [J], Review of Scientific Instruments 65(1994) 946 - 949.



- [26] 陈则韶,葛新石,顾毓沁. 量热和热物理测量技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社 (1990).
- [27] 谢华清. 纳米颗粒悬浮液热物性研究[D]. 上海: 中科院上海硅酸盐研究所博士论文 (2002).
- [28] 余隽,唐祯安,魏广芬. 微电子机械系统中微尺度热物性研究进展[J]. 机械强度 23(2001) 465~470.
- [29] Zhenan Tang, Xikui Li, and Gengdong Cheng, State of the art in microhot-plate [J], International Journal of Nonlinear Science and Numerical Simulation 1(2000) 355 - 360.
- [30] L. H. Allen and S. L. Lai, MEMS based scanning calorimeter for thermodynamic properties of nanostructures [J], Microscale Thermophysical Engineering, 2(1998) 11 - 19.
- [31] S. L. Lai, G. Ramanath, and L. H. Allen, Heat capacity measurements of Sn nanostructures using a thin film differential scanning calorimeter with 0.2 nJ sensitivity [J], Applied Physical Letter 70(1997) 43 - 45.
- [32] 谭志诚,邸友莹. 专题论坛 关于化学热力学和动力学发展方向的讨论—近代低温绝热量热学的研究现状及发展前景[J]. 化学进展 18(2006) 1234~1251.
- [33] 谭志诚,张际标,孟霜鹤等. 70~580 K 小样品全自动精密绝热量热装置的建立— α - Al_2O_3 的摩尔热容[J]. 中国科学 42(1999) 382~390.
- [34] 吴新明,易求实,吴金平等. 纳米氢氧化铜的均匀沉淀法制备及低温热容[J]. 材料科学与工艺 9(2001) 71~74.
- [35] L. Lu, W. Yi, and D. L. Zhang, A 3ω method for thermal conductivity and specific heat measurements [J], Review of Scientific Instruments 72(2001) 2996 - 3003.
- [36] J. E. Graebner, Modulated-bath calorimetry [J], Review Scientific Instruments 60(1989) 1123 - 1128.
- [37] 宋青林,夏善红,陈绍凤等. Si_3N_4 微尺度薄膜比热特性测量研究[J]. 测控技术 23(2004) 5~7.
- [38] Charan Masarapu, L. L. Henry and Bingqing Wei, Specific heat of aligned multiwalled carbon nanotubes [J], Nanotechnology 16(2005) 1490 - 1494.
- [39] W. Yi, L. Lu, D. L. Zhang, Z. W. Pan, and S. S. Xie, Linear specific heat of carbon nanotubes [J], Physical Review B 59(1999) R9015.
- [40] A. Mizel, L. X. Benedict, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, N. K. Budraa, and W. P. Beyermann, Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes [J], Phys. Rev. B 60(1999) 3264 - 3270.

- [41] V. N. Popov, Low-temperature specific heat of nanotube systems [J], Phys. Rev. B 66(2002) 153408.
- [42] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson and J. E. Fischer, Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes [J], Science 289 (2000) 1730 -1733.
- [43] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Heat capacity of carbon nanotubes [J], Solid State Commun. 100(1996) 177 - 180.
- [44] L. Wang, Z. C. Tan, and S. H. Meng, Heat capacity enhancement and thermodynamic properties of nanostructured amorphous SiO_2 [J], Journal of Non-Crystalline Solids, 296(2001) 139 - 142.
- [45] 王岚, 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文[D], 大连 (2001).
- [46] M. Higano, A. Miyagawa, K. Saigou, H. Masuda, and H. Miyashita, Measuring the specific heat capacity of magnetic fluids using a differential scanning calorimeter [J], Int. J. Thermophys. , 20(1999) 207 - 215.
- [47] H. Koppe, The contribution of the surface of the specific heat of disperse systems [J], J. Chem. Phys. 18(1950) 638 - 640.

第七章

低维材料的热膨胀性质

7.1 概 述

材料的热膨胀系数是一个十分重要的热物理性质,在冷热运行中的结构材料和功能材料均需要考虑它们的热膨胀性能。低维材料如薄膜、纳米管、纳米线等在 MEMS、热电转换器件、界面热阻材料等技术领域均有实际应用,研究和掌握低维材料的热膨胀系数在工程实际应用中显得十分重要。因为热膨胀系数反映了它们与异种材料配合使用中的应力水平,只有相互匹配的热膨胀系数才能使这些低维材料处于稳定的工作状态,对低维材料的热膨胀进行准确的测量和预测,为热设计和热计算提供依据,具有重要意义。

研究表明,低维材料的机械性能不同于相应的体材料,并且还和材料的尺度密切相关^[1]。低维材料的制备方法各不相同,其微观结构和缺陷水平也不一样,反映晶格振动的热膨胀系数也表现出特异性。

对于尺度较大的体材料,测量其膨胀系数并不困难,方法也较多,比如顶杆法、光杠杆法等,但对于测定低维材料的热膨胀系数这些方法已不适用。由于其结构的特殊性,发展出相应的测量方法,特别对于薄膜材料,有光干涉环法^[2]、光杠杆激光技术^[3]、折光技术^[4]、电容法^[5]和相位移干涉法^[6]等。对于纳米管/线,需要针对被测对象,专门设计测量方法。而常用的低维材料复合物,虽可考虑用测量体材料膨胀系数的技术,但复合物的膨胀系数行为与体材料会有很大的不同。

7.2 晶界效应

Birringer^[7]测得平均晶粒尺寸为 8 nm 的纳米铜的膨胀系数是块体铜的 1.94 倍。晶粒尺寸为 10 nm 的 Pd 纳米晶也有类似的结果^[8]。Lu 和 Sui^[9]的研究结果表明,无孔隙纳米 Ni-P 样品的线膨胀系数随晶粒平

均尺寸的减小而增加。最近 Li 等人^[10]测量得到粒径为 4 nm 的金纳米颗粒从低温时($T < 125$ K)正的热膨胀系数转变为较高温时($T > 125$ K)负的热膨胀系数。研究表明,由于晶粒边界大的体积分数,纳米颗粒晶格热膨胀系数不仅和晶粒尺寸有关,而且还和晶界结构有关。

纳米晶材料的晶体组分似乎对热膨胀系数的增大贡献并不明显,如果纳米晶材料的热膨胀系数有所增大,那么其边界组分的膨胀要比晶格膨胀大四倍。用膨胀仪和 X 射线衍射方法测量的 Cu 和 Au 晶界的热膨胀系数的数值也表明这一点,Cu 多晶(晶粒尺寸为 17 μm)晶界的热膨胀是其晶格膨胀的 4 倍。X 射线衍射法得到的 Au 内(垂直于边界平面)螺旋边界(低能边界)膨胀系数增加了 3 倍。实际上,X 射线数据表明,室温下晶界原子位移的平方平均值($\langle u^2 \rangle$)为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$,该值几乎是块体材料相应值 $7 \times 10^{-5} \text{ nm}^2$ 的 2 倍。这种差别说明,晶界内原子之间相互作用势的曲率要小于块体材料的情况。

理论上可以通过改变晶体尺寸和化学组成,从而改变晶界的体积分数,在晶格膨胀系数和晶界膨胀系数之间按预期目标设计新材料的膨胀系数,达到调控膨胀系数的目的。

7.3 测试方法

7.3.1 X 射线衍射法

我们可以通过考虑经典振子势能的非简谐项来理解热膨胀,在温度 T 时,由一对原子组成的振子在偏离平衡分离位置 x 时,其势能可表示为^[11]

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (7-1)$$

其中 c 、 g 和 f 均为正值, x^3 代表原子互相排斥的非对称项, x^4 项表示振动在大振幅时的弱化。对于小的振动,式(7-1)可以表示原子间作用势。Boltzmann 分布根据热力学概率衡量 x 的可能值,可以用来计算平均位移,具体表达式为

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-\beta U(x)] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta U(x)] dx} \quad (7-2)$$

式中 $\beta = 1/(k_b T)$ 。对于非简谐项的能量小于 $k_b T$ 的情况,式积分可近似

表示为

$$\int x \exp[-\beta U(x)] dx \approx \int [\exp(-\beta c x^2)] (x + \beta g x^4 + \beta f x^5) dx$$

$$= (3\pi^{1/2}/4) (g/c^{5/2}) \beta^{-3/2} \quad (7-3a)$$

$$\int \exp[-\beta U(x)] dx \approx \int [\exp(-\beta c x^2)] dx = (\pi/\beta c)^{1/2} \quad (7-3b)$$

因而,在经典区域热膨胀为

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_b T \quad (7-4)$$

测量不同温度下的晶格常数,可以求出热膨胀系数,当 $T \rightarrow 0$ 时,热膨胀系数趋于零。

金属纳米线无论在技术和理论方面均有非常重要的意义,在制造纳米器件中,是互连的有效组成。纳米线的光、电和磁学性质得到较好的研究,有一些研究者研究了金属纳米颗粒的热膨胀系数,比如利用 X 射线衍射技术测量了铜纳米线和铋纳米线阵列的热膨胀系数^[12, 13]。

利用多孔氧化铝膜为模板,制备出的金属纳米线几乎具有相同的直径和长度,而且,氧化铝膜孔壁把纳

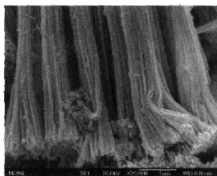


图 7.1 去除模板后的铜纳米线的 SEM 图

米线分开的同时,也约束着纳米线,并限制其直径在高温下发生变化。因此,可以利用高分辨 X 射线衍射法在线测量以多孔氧化铝膜为模板制备的纳米铜阵列的热膨胀系数。图 7.1 是去除模板后铜纳米线的扫描电镜(SEM)图,由图可见,Cu 纳米线的直径非常均匀,大约为 40 nm,这一数值和多孔氧化铝膜的孔径吻合。

X 射线衍射仪带有控温精度为 ± 1 K,可在 298 ~ 693 K 范围内调温的高温附件。测定 Cu 材料的 X 衍射图,设定 $70^\circ \sim 80^\circ$ 角度范围扫描;实验在真空中进行,每个温度点恒温时间为 20 min。图 7.2 所示的分别是块体材料铜和铜纳米线在 298、503 和 693 K 三个温度下的 X 射线衍射图。块体材料铜和铜纳米线的衍射图谱没有明显的区别,从 298 至 698 K,铜纳米线的衍射峰略向低角度方向移动,说明在高温下,铜纳米线

的晶格热膨胀小于块体材料。图 7.3 给出了铜和铜纳米线晶格参数随温度变化的情况。从图中可以看出,Cu 纳米线的晶格参数相对于 Cu 的平衡晶格常数略有增加;铜纳米线的热膨胀系数远小于 Cu。对于不同的纳米材料,由于处理过程和表面结构不同,晶格参数有可能增大或减小。电化学沉积方法制备的 Cu 纳米线,在晶界处存在单个空位或空位簇之类缺陷,缺陷引起的应力场造成晶格膨胀。

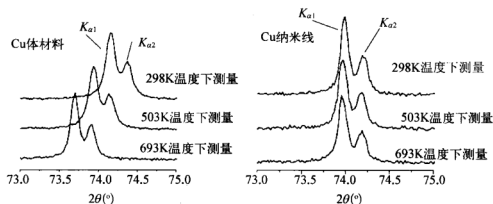


图 7.2 X 射线衍射图

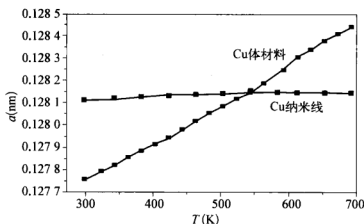


图 7.3 晶格常数随温度的变化

按图 7.3 所示的 Cu 纳米线和 Cu 在不同温度下的晶格常数 a , 热膨胀系数可由下式计算

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT} \quad (7-5)$$

有趣的是,Cu 纳米线的膨胀系数远小于 Cu,Cu 的膨胀系数约为 $14.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 Cu 纳米线的膨胀系数仅为 $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其值甚至小于



非金属 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的相应值。

热膨胀主要依赖于非线性晶格振动,这一振动越明显,膨胀系数越大。很明显,由于晶界处原子的随机排列,造成大量的空穴和空穴簇,使得晶界处的非线性晶格振动大于晶粒内部。

对于一维铜纳米线,利用 X 射线衍射峰,根据 Scherrer 公式计算得到的晶粒直径约为 40 nm,这和纳米线的直径相同,意味着晶界直到纳米线表面。随着温度的增加,纳米线内的空穴和空穴簇非常容易沿晶界移动到表面,并很快消失,结果是,晶界原子迅速重排,增加了晶界结构的有序度,使得晶界非线性振动对热膨胀系数的贡献很快减小;另一方面,晶格内非线性振动成为引起热膨胀的主要原因。对于 Cu 纳米晶块体材料,空穴和空穴簇很难迅速沿晶界移动到样品表面,随温度的升高,晶界和晶粒内的晶格非线性振动越发明显,造成了大的热膨胀系数。传统块体材料内的晶界很少,晶粒内的晶格非线性振动是引起热膨胀的主要原因。

7.3.2 CCD 非接触法

非接触电感耦合器件(CCD)可以用来测量微米尺度薄膜平行于平面方向的热膨胀系数^[14],其测试的基本原理为:薄膜试样在准直卤素灯的照射下成像,两个像边缘分别由显微透镜组放大并成像于线阵 CCD 上,试样温度升高时,像边缘移动。按下式来计算试样平面方向的膨胀量 ΔL 和平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$

$$\Delta L = \frac{CN}{M} \quad (7-6)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L}{L_0(T - T_0)} \quad (7-7)$$

式中 C 为 CCD 光敏元的间距; N 为以光敏元计数的试样像边缘位移量; M 为光学系统的放大倍数,可以用两个不同宽度的样品采集图像来标定; L_0 为试样原长,用阿贝比长仪测量; T_0 为试样原始温度。非接触 CCD 成像膨胀仪的工作原理图如图 7.4 所示。

非接触式 CCD 成像技术可测量的试样为宽度 10.3 mm 左右,高度 14 mm 左右,厚度几到几百微米不等,图 7.5 为试样架示意图^[15]。由两片厚石英夹持试样,放在试样架平台上,测量热电偶(NiCr-NiAl)点焊在不锈钢片上,此不锈钢片夹在试样后表面与后石英片之间,为保证试样能

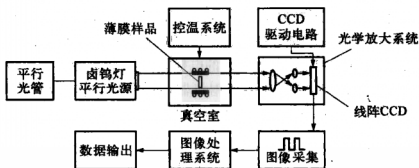


图 7.4 非接触 CCD 成像膨胀仪的工作原理图

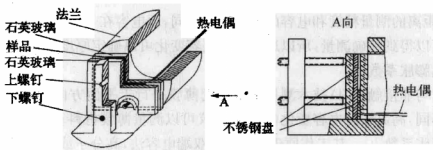


图 7.5 样品架示意图

自由膨胀又有良好的热接触,用两个细顶丝压在前石英片上,顶丝调整到以轻微的压力压紧试样。

引起测量误差的主要原因有:(1)光源不稳定;(2)成像差;(3)CCD 转换非线性;(4)CCD 转换不均匀;(5)大量的随机噪声等。前 2 项在仪器设计时已经考虑,影响很小,可以忽略,第 3 项,一般在正常的光强范围内可以忽略,第 4 项可归结为光电转换系数不均匀,可以作为仪器常数进行修正。最主要的是随机噪声的影响,其值 $\leq 0.8\%$ 。放大倍数的标定误差,通过两个不同长度的试样实测来得到,多次测量和计算表明 $\leq 1.0\%$,试样原长测量误差可以忽略。测温不准确对测量误差带来的影响,可反映到光敏元数的测量上,这项误差 $\leq 0.8\%$ 。因此利用非接触 CCD 技术测量薄膜材料热膨胀系数的误差 $\leq 3.0\%$ ^[16]。

7.3.3 电容法

测量薄膜材料厚度方向的热膨胀系数技术上存在不少困难,因为热膨胀产生的偏移往往非常小。热膨胀系数可以由下式表示

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (7-8)$$



对于厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜材料,假设其膨胀系数为 10^{-4} K^{-1} ,温度变化 10°C ,产生的偏移仅有 25 nm ,如此小的偏移用常规的方法是很难准确测量的。

另外,真空中一对直径为 5 cm 的电极,当相互之间距离为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 时,其电容为 700 pF 。利用普通的商用仪器,对电容的测量精度可以优于 10^{-6} pF/pF 。对于真空中一对有效面积为 A 、间距为 d 的圆盘,其电容 C_{vac} 可表示为

$$C_{\text{vac}} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (7-9)$$

其中 ϵ_0 为自由空间的介电常数且 $\epsilon_0 = 58.854\text{ pF/m}$ 。式(7-9)可以看出,距离的测量精度和电容的测量精度相同,而电容在一个非常宽的范围可以得到精确测量,所以通过测量电容变化可以确定厚度变化,进而求出热膨胀系数。

与非接触 CCD 技术测量微米尺度薄膜平行于平面方向的热膨胀系数不同,高灵敏度电容变化(CC)膨胀仪可以测量薄膜材料垂直于面方向的膨胀系数^[17]。其工作原理为:采用双端电容法,高分子或介电薄膜 U-型试样被准确地夹持在两平行的电极板之间,并使两电极板之间存在空气隙,温度变化造成薄膜膨胀,引起空气隙的变化,亦即引起电容的变化,可用下式计算线膨胀系数 $\bar{\alpha}$

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta d}{d \Delta T} = -\frac{\Delta C}{C \Delta T} + 2\alpha' \quad (7-10)$$

式中 Δd 和 ΔC 分别为试样厚度的变化和系统电容的变化, ΔT 为试样的温升, α' 为电极的膨胀系数,当选用 Au/Cr 合金作为电极时,电极的膨胀系数可以忽略。试样厚度随电容的变化关系可以用热膨胀系数已知的蓝宝石来标定。

图 7.6 所示的测量系统中包括样品系统、电容测量系统、数据采集与处理系统。

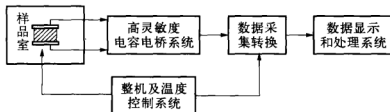


图 7.6 双端电容法测量薄膜热膨胀系数的系统示意图

7.3.4 微悬臂梁法

微悬臂梁法是以微制造的悬臂梁为研究对象,通过实验结合分析来确定薄膜材料的热膨胀系数。图 7.7 所示为单层和双层的微悬臂梁^[18]。当温度变化时,单层或双层微悬臂梁会沿垂直于膜方向发生变形,利用光干涉技术测量这一变形,结合理论分析,可获得热膨胀系数。

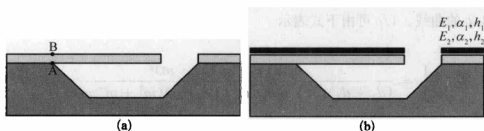


图 7.7 微悬臂梁示意图

(a) 单层; (b) 双层

如图 7.7(a) 示,单层微悬臂梁的一端固定在衬底上,当温度升高时,由于薄膜和衬底的热膨胀,图中的点 A 和 B 会发生移动。如果薄膜和衬底的热膨胀系数不同,那么点 A 和 B 移动的距离是不同的。热膨胀后,微悬臂梁由变形的边界 A'B' 支撑,如图 7.8 示,微悬臂梁经历了一个角度为 θ 的形变。

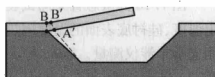


图 7.8 升温后微悬臂梁发生位移示意图

利用有限元方法来分析单层微悬臂梁的形变和应力状态,如图 7.9(a) 示,为二维网格,包含硅衬底和薄膜微悬臂梁。边界上除 C 点和 D 点外,其余均可在 x 和 y 两个方向上自由膨胀, C 点和 D 点仅在 x 方向上膨胀。

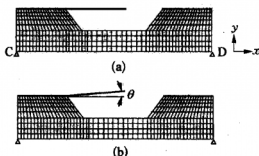


图 7.9 有限元网格划分

θ 角随着温度的变化而变化,图 7.9(b) 是温度升高 100°C 时发生形变的情况。根据有限元分析的结果, θ 角和温度变化 ΔT 、弹性常数 E 、膨胀系数 α 、膜厚 d 、泊松比 η 之间的关系为



$$\theta = \frac{3.86 \times 10^{-4} \Delta T \alpha (0.92 + 0.10d - 0.02d^2)(0.95 + 0.35\eta)}{(2.98 \times 10^{-4} - 1.32 \times 10^{-16} E)} \quad (7-11)$$

利用微悬臂梁法,通过测定 θ 和温度变化的关系,进而求出热膨胀系数。

对于由两种不同薄膜材料组成的双层微悬臂梁[图 7.7(b)],当温度发生变化时,如果这两种材料的张力不同,双层微悬臂梁弯成曲率半径为 $1/\rho$ 的曲线。 $1/\rho$ 可由下式表示

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6\Delta T(\alpha_1 - \alpha_2)(1+m)^2}{(d_1 + d_2)[3(1+m)^2 + (1+mn)(m^2 + m^{-1}n^{-1})]} \quad (7-12)$$

其中 $n = E_1/E_2$, $m = d_1/d_2$ 。当测定偏移曲率随温度变化的关系后,可以根据已知膜的厚度、弹性常数以及其中一种膜的热膨胀系数,求出待测薄膜的热膨胀系数。

图 7.10 为微悬臂梁测试装置示意图,样品由一控温加热台加热到设定温度、硅衬底表面的温度用热电偶测量。样品加热后,微悬臂梁的变形用光学干涉仪测量。Fang 等人首先用单层微悬臂梁方法测量了厚度为 $1.13 \mu\text{m}$,长度为 $40 \sim 200 \mu\text{m}$ 的热沉积 SiO_2 膜的热膨胀系数;再利用双层微悬臂梁方法测量了厚度为 $0.5 \mu\text{m}$,沉积在 SiO_2 膜上面的 Al 膜的热

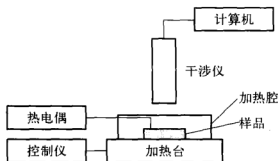


图 7.10 微悬臂梁法测试系统框图

膨胀系数。发现 SiO_2 膜的热膨胀系数为 $0.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而一般 SiO_2 体材料的热膨胀系数要大于 $0.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [19, 20]。在 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 温度范围内,Al 膜的热膨胀系数为 $20.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而有报道 Al 体材料的热膨胀系数为 $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [21]和 $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20]。

单层微悬臂梁法测量热膨胀系数非常直观,但双层微悬臂梁法在测量厚度非常小的薄膜方面有其优势,因为薄膜厚度很小时,难以制成单层微悬臂梁。

7.3.5 椭圆偏振法

椭圆偏振法简称椭偏法,是一种先进的测量薄膜纳米级厚度的方法。椭偏法的基本原理由于数学处理上的困难,直到 20 世纪 40 年代计算机出现以后才发展起来。椭偏法的测量经过几十年来的不断改进,已从手动进入到全自动、变入射角、变波长和实时监测,极大地促进了纳米技术的发展。椭偏法的测量精度很高,比一般的干涉法高一至二个数量级;测量灵敏度也很高,可探测生长中的薄膜小于 0.1 nm 的厚度变化。因此,利用椭偏法可以测量不同温度下薄膜的厚度,进而求出热膨胀系数。

根据椭圆偏振法设计的仪器称为椭圆偏振仪,简称椭偏仪,图 7.11 是椭圆偏振法工作原理图^[22],一束线偏振光入射到薄膜样品上,会发生反射和透射,光和样品相互作用后,其反射光为椭圆偏振光。下面讨论利用椭偏仪测量薄膜厚度的原理。

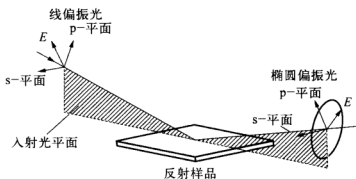


图 7.11 椭圆偏振法工作原理示意图

在一衬底上沉积的各向同性单层介质膜,光线的反射和折射在一般情况下会同时存在。通常,设介质层为 n_1 、 n_2 、 n_3 , φ_1 为入射角,那么在 1、2 介质交界面和 2、3 介质交界面会产生反射光和折射光的多光束干涉,如图 7.12。

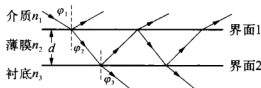


图 7.12 照射在薄膜上光的光路图

这里我们用 2δ 表示相邻两分波的相位差,其中 $\delta = 2\pi d n_2 \cos \varphi_2 / \lambda$, 用 r_{1p} 和 r_{1s} 分别表示光线的 p 分量和 s 分量在界面 1、2 间的反射系数, 用 r_{2p} 和 r_{2s} 表示光线的 p 分量、 s 分量在界面 2、3 间的反射系数。由多光

束干涉的复振幅计算可知

$$E_{rp} = \frac{r_{1p} + r_{2p}e^{-i2\delta}}{1 + r_{1p}r_{2p}e^{-i2\delta}}E_{ip} \quad (7-13a)$$

$$E_{rs} = \frac{r_{1s} + r_{2s}e^{-i2\delta}}{1 + r_{1s}r_{2s}e^{-i2\delta}}E_{is} \quad (7-13b)$$

其中 E_{ip} 和 E_{is} 分别代表入射光波电矢量的 p 分量和 s 分量, E_{rp} 和 E_{rs} 分别代表反射光波电矢量的 p 分量和 s 分量。现将上述 E_{ip} 、 E_{is} 、 E_{rp} 和 E_{rs} 四个量写成一个量 G , 即

$$G = \frac{E_{rp}/E_{rs}}{E_{ip}/E_{is}} = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + r_{2p}e^{-i2\delta}}{1 + r_{1p}r_{2p}e^{-i2\delta}} \cdot \frac{r_{1s} + r_{2s}e^{-i2\delta}}{1 + r_{1s}r_{2s}e^{-i2\delta}} \quad (7-14)$$

其中 $\operatorname{tg} \psi$ 和 Δ 分别是模和幅角。 G 定义为反射系数比, 它应为一个复数。公式(7-14)的过程量转换可由菲涅耳公式和折射公式给出

$$r_{1p} = (n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2) / (n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2) \quad (7-15a)$$

$$r_{2p} = (n_3 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_3) / (n_3 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_3) \quad (7-15b)$$

$$r_{1s} = (n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2) / (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \quad (7-15c)$$

$$r_{2s} = (n_2 \cos \varphi_2 - n_3 \cos \varphi_3) / (n_2 \cos \varphi_2 + n_3 \cos \varphi_3) \quad (7-15d)$$

$$2\delta = 4\pi d n_2 \cos \varphi_2 / \lambda \quad (7-15e)$$

$$n_1 \cos \varphi_1 = n_2 \cos \varphi_2 = n_3 \cos \varphi_3 \quad (7-15f)$$

G 是变量 n_1 、 n_2 、 n_3 、 d 、 λ 、 φ_1 的函数(φ_2 、 φ_3 可用 φ_1 表示), 即 $\psi = \operatorname{tg}^{-1} f$, $\Delta = \arg |f|$, 称 ψ 和 Δ 为椭圆参数。若能从实验测出 ψ 和 Δ 的话, 原则上可以解出 n_2 和 d (n_1 、 n_3 、 λ 、 φ_1 已知), 根据公式(7-13)~(7-15), 推导出 ψ 和 Δ 与 r_{1p} 、 r_{1s} 、 r_{2p} 、 r_{2s} 和 δ 的关系

$$\operatorname{tg} \psi = \left[\frac{r_{1p}^2 + r_{2p}^2 + 2r_{1p}r_{2p}\cos 2\delta}{1 + r_{1p}^2r_{2p}^2 + 2r_{1p}r_{2p}\cos 2\delta} \cdot \frac{1 + r_{1s}^2r_{2s}^2 + 2r_{1s}r_{2s}\cos 2\delta}{r_{1s}^2 + r_{2s}^2 + 2r_{1s}r_{2s}\cos 2\delta} \right]^{1/2} \quad (7-16a)$$

$$\Delta = \operatorname{tg}^{-1} \frac{-r_{2p}(1 - r_{1p}^2)\sin 2\delta}{r_{1p}(1 + r_{2p}^2) + r_{2p}(1 + r_{1p}^2)\cos 2\delta}$$

$$-\operatorname{tg}^{-1} \frac{-r_{2s}(1-r_{1s}^2)\sin 2\delta}{r_{1s}(1+r_{2s}^2)+r_{2s}(1+r_{1s}^2)\cos 2\delta} \quad (7-16b)$$

由上式经计算机运算,可制作数表或计算程序。这就是椭圆偏仪测量薄膜的基本原理。若 d 是已知, n_2 为复数的话,也可求出 n_2 的实部和虚部。那么,在实验中是如何测定 ψ 和 Δ 的呢? 现用复数形式表示入射光和反射光

$$\begin{aligned} E_{ip} &= |E_{ip}| e^{i\beta_{ip}}, E_{is} = |E_{is}| e^{i\beta_{is}}, \\ E_{rp} &= |E_{rp}| e^{i\beta_{rp}}, E_{rs} = |E_{rs}| e^{i\beta_{rs}} \end{aligned} \quad (7-17)$$

由式(7-13)和(7-14),得

$$G = \operatorname{tg} \psi e^{i\psi} = \left| \frac{E_{rp}/E_{rs}}{E_{ip}/E_{is}} \right| e^{i[(\beta_{rp}-\beta_{rs})-(\beta_{ip}-\beta_{is})]} \quad (7-18)$$

式中

$$\operatorname{tg} \psi = \left| \frac{E_{rp}/E_{rs}}{E_{ip}/E_{is}} \right|, e^{i\psi} = e^{i[(\beta_{rp}-\beta_{rs})-(\beta_{ip}-\beta_{is})]} \quad (7-19)$$

这时需测量四个量,即分别测入射光中的两分量振幅比和相位差及反射光中的两分量振幅比和相位差,如设法使入射光为等幅椭圆偏光, $E_{ip}/E_{is} = 1$, 则 $\operatorname{tg} \psi = E_{rp}/E_{rs}$; 对于相位角,有

$$\Delta = (\beta_{rp} - \beta_{rs}) - (\beta_{ip} - \beta_{is}) \quad (7-20)$$

因为入射光 $\beta_{ip} - \beta_{is}$ 连续可调,调整仪器,使反射光成为线偏光,即 $\beta_{rp} - \beta_{rs} = 0$ 或 π , 则 Δ 只与反射光的 p 波和 s 波的相位差有关,可从起偏器的方位角算出。对于特定的薄膜, Δ 是定值,只要改变入射光两分量的相位差 $(\beta_{ip} - \beta_{is})$, 肯定会找到特定值使得反射光成为线偏光, 即 $\beta_{rp} - \beta_{rs} = 0$ 或 π 。

随着温度的变化,薄膜的厚度发生变化,引起 ψ 和 Δ 发生变化,根据上面讨论的过程,可以求得不同温度下的厚度,进而求出热膨胀系数。图 7.13 是 ZnSe 薄膜在 295~413 K 温度范围内的厚度变化情况^[23]。在测量温度范围内,随温度的升高, ZnSe 薄膜的厚度和热膨胀系数均依次增大。ZnSe 薄膜和单晶比较,其热膨胀系数存在两点不同: (1) 总体上, ZnSe 单晶的热膨胀系数在低温下随温度的升高而增加,在温度高于 Debye 温度时,热膨胀系数接近于一个常数,而



ZnSe 薄膜的热膨胀系数表现出不同的行为；(2) 常温下 ZnSe 薄膜的热膨胀系数为 $18.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，相当于 ZnSe 单晶热膨胀系数的 2.5 倍，ZnSe 单晶热膨胀系数仅为 $7.23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。薄膜和单晶热膨胀系数的差别与薄膜的堆积密度、内部应力、膜和衬底之间膨胀系数不匹配以及沉积过程有关。这些因素无疑会影响的薄膜的膨胀(升温)和收缩(降温)。

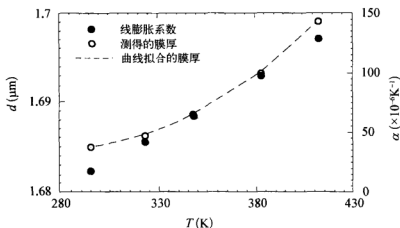


图 7.13 ZnSe 薄膜厚度和热膨胀系数随温度变化的情况

7.4 影响因素

低维材料有着不同于传统体材料的微结构，其热膨胀系数和体材料有很大的不同，并且受到尺度、组成(对复合材料)和温度等因素的影响，本节就这几个影响因素进行讨论。

7.4.1 尺度

图 7.14 是 Bi 纳米线阵列的场发射扫描电镜(FEM)图，图中 Bi 纳米线阵列是以阳极氧化多孔氧化铝膜为模板，利用电化学沉积方法制备而成的^[13]。Bi 纳米线阵列具有充满度高、有序和均一等特点。Li 等人利用在线高温 X 射线衍射方法在高真空中测量了该 Bi 纳米线阵列在 300~500 K 范围内的热膨胀系数。

图 7.15 所示为不同直径 Bi 纳米线晶格参数随温度变化的情况。对于直径范围为 20~60 nm 的 Bi 纳米线，其晶格参数随温度变化先升后减，存在一个临界转变温度 T_c ，在这一温度下，晶格参数变化率从正值变

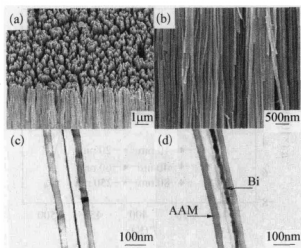


图 7.14 Bi 纳米线阵列图

FEM 图: (a) 40 nm, (b) 60 nm; TEM: (c) 10 nm, (d) 20 nm

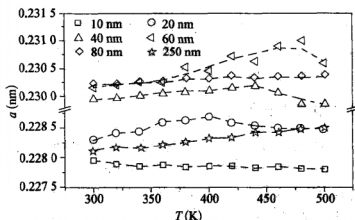


图 7.15 不同直径 Bi 纳米线晶格参数随温度的变化

为负值。纳米线直径变大时, T_c 向高温部偏移。直径为 10 nm 的 Bi 纳米线, 晶格参数随温度增加单调减小。而直径范围为 80~250 nm 的 Bi 纳米线, 晶格参数随温度增加单调增加。说明即使在室温区域, 直径很小的纳米线具有负膨胀系数行为(图 7.16)。

由于直径和温度的不同, Bi 纳米线的热膨胀系数可能是正值, 也可能是负值。在纳米颗粒内, 平衡点阵位置处产生共价键电子势能的作用, 会产生类似的现象。根据能量最小原理, 可以预计在某一温度 T_c 处, 热膨胀系数由正值转变为负值, T_c 随直径的变化而变化。对于纳米线, 分离能级差仅有几个毫电子伏, 即使在常温下, 电子效应也非常明显, 需要

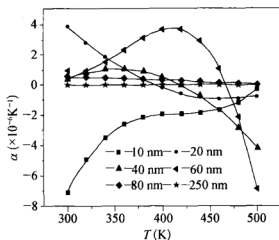


图 7.16 不同直径 Bi 纳米线膨胀系数随温度的变化

考虑纳米线内平衡点阵分离共价键电子势能的影响。点阵收缩导致在高温下能级分离的增加,减少了激发态电子数,但是提升了激发态单个电子的热能,这两个因素的影响相互竞争,以获得较低电子势能,导致从热膨胀转变为热收缩。其他一些因素,如缺陷、热应力和晶格势能的有限尺度效应,均会对纳米线的热行为产生影响。

7.4.2 复合薄膜组分的影响

聚酰亚胺(PI)薄膜由于具有较为优良的热性能、机械性能和电性能,在航空航天、微电子、汽车、精密机械等领域得到了广泛的应用。目前对其室温和高温性能研究较多,但较少涉及其低温性能。事实上,作为电绝缘和热绝缘材料,聚酰亚胺薄膜在低温工程和超导电子学领域具有广泛的应用背景。当聚酰亚胺薄膜在低温工程中应用时,其较高的热膨胀系数是影响其使用的一个关键不利因素。超导磁体多用聚酰亚胺薄膜进行匝间绝缘,但类似于其他聚合物材料,聚酰亚胺的热膨胀系数要远远高于超导体(一般为金属和陶瓷材料)本身。这样,随着温度的降低,在绝缘薄膜和超导磁体之间会产生较大的热应力和热变形。另外,随着温度的降低,聚酰亚胺薄膜的韧性会逐步降低,从而较易由于热应力和热变形而造成绝缘薄膜龟裂,进而导致超导磁体整体的失超。因此,降低聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数,使之与超导磁体本身相匹配是保证超导磁体使用安全的一个关键点。

近年来,随着纳米科学的兴起,考虑到纳米粒子尺寸小,表面非配对

原子多,与聚合物结合能力强,对有机物基体的物理、化学性能产生特殊作用的机理。大量文献报道了利用无机纳米材料对聚酰亚胺进行改性的研究,以提高其基体的强度、韧性及延展性。

SiO_2 是一种热膨胀系数较低的无机材料(约 $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与陶瓷材料类似,热膨胀系数低于绝大多数金属材料),而且溶胶-凝胶法已成为一种有效的制备纳米 SiO_2/PI 复合材料的方法。为了降低聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数,王正道等人^[24]利用溶胶-凝胶技术,制备了不同 SiO_2 含量的纳米聚酰亚胺/二氧化硅(SiO_2/PI)复合薄膜,并利用自行研制的一套薄膜低温热膨胀系数测量装置,实验测量不同温度下纳米 SiO_2/PI 复合薄膜的热膨胀系数,给出了 SiO_2 含量和预应力对测量结果的影响。

为更直观了解 SiO_2 含量对复合薄膜热膨胀系数的影响,图 7.17 给出不同 SiO_2 质量分数的复合薄膜从液氮温度(77 K)至室温(293 K)热膨胀系数的平均值。从图 7.17 中可以看出,随着纳米 SiO_2 含量的增加,复合薄膜的平均热膨胀系数开始有所增加,然后迅速减小,随着含量的进一步增加,这种减小趋势开始减缓,尤其是 SiO_2 的质量分数从 10%增至 15%。除 SiO_2 的质量分数 1% 以外,其他样品平均热膨胀系数都随着 SiO_2 添加剂含量的增加而降低,说明利用纳米 SiO_2 这一特性,确实能明显降低聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数。至于高 SiO_2 含量下,复合薄膜的热膨胀系数下降趋势减缓,主要可能是材料制备工艺造成的。在实验中发现,当 SiO_2 的质量分数超过 10% 时,搅拌过程变得较为困难,很难实现 SiO_2 在聚酰亚胺中的均匀分散,而且最终制备出来的薄膜也不够透明,

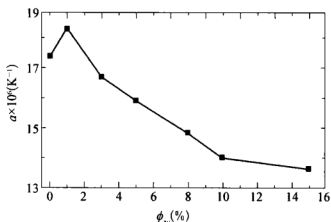


图 7.17 复合薄膜热膨胀系数和 SiO_2 含量的关系



这些可能都减弱了纳米 SiO_2 添加剂在复合薄膜中作用的发挥。关于较低 SiO_2 含量下,复合薄膜的热膨胀系数相比较纯聚酰亚胺薄膜不但没有下降,反而有较大上升,可以解释为:复合材料的最终热膨胀系数,不仅取决于组成该复合体的各组分的热膨胀系数,而且与各组分的其他力学参数具有一定的关系。对于宏观各向同性的复合材料,其热膨胀系数为

$$\alpha = \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{(1/K) - (1/K_2)}{(1/K_1) - (1/K_2)} \quad (7-21)$$

式中 K 为复合材料的体积模量,脚标 1 和 2 分别对应基体和增强项。 K 可根据实验测得或利用 Hashin-Shtrikman 模型得到其上限值(K_{upper})和下限值(K_{lower})

$$K_{\text{lower}} = K_1 + \frac{\phi_2}{1/(K_2 - K_1) + 3\phi_1(3K_1 + 4G_1)} \quad (7-22a)$$

$$K_{\text{upper}} = K_2 + \frac{\phi_1}{1/(K_1 - K_2) + 3\phi_2(3K_2 + 4G_2)} \quad (7-22b)$$

式中, G 和 ϕ 分别表示剪切模量和体积分数。

从式(7-21)和式(7-22)可以看出,复合材料的热膨胀系数,不仅与各组分的热膨胀系数和含量有关,而且与体积模量和剪切模量有关。根据式(7-21),增强项较高的体积模量,会导致复合体热膨胀系数的增加。对于纳米 SiO_2/PI 复合薄膜,由于 SiO_2 体积模量要远远高于聚酰亚胺基体,在 SiO_2 含量较低时,其体积模量的影响要高于其热膨胀系数的影响,从而导致复合薄膜的热膨胀系数不但没有下降,反而上升,但这种反常现象只是在增强项含量极低的情况下才会出现。随着 SiO_2 含量的提高,其热膨胀系数逐渐起主导作用,这时复合薄膜的热膨胀系数会随着 SiO_2 增强相含量的增加而减小。

7.4.3 温度的影响

温度不同,低维材料的非线性振动不同,热膨胀的情况也不一样。对于不同的低维材料,热膨胀系数受温度的影响不同。在 295~413 K 温度范围内,随温度的升高,ZnSe 薄膜的厚度和热膨胀系数均依次增大;在 298~698 K 温度范围内,铜纳米线的热膨胀系数几乎为一常数;而 Bi 纳米线的热膨胀系数随温度变化的行为和温度有关。

图 7.18 中的曲线分别给出了 SiO_2 质量分数为 0 和 8% 时 SiO_2/PI

样品在不同温度下的热膨胀系数,复合薄膜的平均厚度约为 $35\text{ }\mu\text{m}$ 。从图 7.18 可以看出:① 在低温下,随着温度降低,材料的热膨胀系数明显下降,这是和绝大多数材料的已有实验结果相一致的。因为热膨胀系数主要与材料的热振动密切相关,随着温度的降低,材料热振动减弱,从而导致热膨胀系数的降低;② 在较高温度阶段,材料的热膨胀系数降低较快,几乎是一种线性变化;随着温度的降低,这种下降趋势减弱,当温度低于一定温度时,几乎看不见有明显变化趋势。

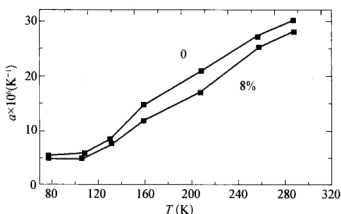


图 7.18 复合薄膜热膨胀系数随温度变化的情况

7.4.4 预应力的影响

在不同预应力下测量纳米 SiO_2/PI 复合薄膜的热膨胀系数,实验发现,随着外加载荷的增加,材料的热膨胀系数似乎有所降低,但其改变量非常微小,几乎可以忽略不计。但是,要想详细了解预应力对材料热膨胀系数的影响,可能需要选用更多的材料进行相关实验研究,尤其是预应力接近甚至超过材料的屈服强度时的实验研究。

参考文献

- [1] W. Fang and J. A. Wickert, Comments on measuring thin-film stress using bi-layer micromachined beams [J], J. Micromech. Microeng. 5(1995) 276-281.
- [2] Hideo Sunami, Yokichi Itoh, and Kikuji Sato, stress and thermal-expansion coefficient of chemical-vapor-deposited glass films [J], J. Appl. Phys. 41 (1970) 5115-5117.
- [3] D. S. Williams, Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of boron ni-



- tride films [J], J. Appl. Phys. 57(1985) 2340 - 2342.
- [4] M. Y. Han and J. H. Jou, Determination of the mechanical properties of rf-magnetron-sputtered zinc oxide thin films on substrates [J], Thin Solid Films 260(1995) 58 - 64.
- [5] Chad R. Snyder and Frederick I. Mopsik, A precision capacitance cell for measurement of thin film out-of-plane expansion I: Thermal expansion [J], Rev. Sci. Instrum. 69(1998) 3889 - 3895.
- [6] C. L. Tien, C. C. Jaings, C. C. Lee, and K. P. Chuang, Simultaneous determination of the thermal expansion coefficient and the elastic modulus of Ta_2O_5 thin film using phase shifting interferometry [J], Journal of Modern Optics 47(2000) 1681 - 1691.
- [7] R. Birringer and H. Gleiter, Encyclopedia of Material Science and Engineering 1 [M], ed. R. W. Cahn, Pergamon, New York (1988).
- [8] H. Gleiter, Nanocrystalline materials [J], Progress in Materials Science 33 (1989) 223 - 315.
- [9] K. Lu and M. L. Sui, Thermal expansion behaviors in nanocrystalline materials with a wide grain size range [J], Acta Metal. Mater. 43 (1995) 3325 - 3332.
- [10] W.-H. Li, S. Y. Wu, C. C. Yang, S. K. Lai, K. C. Lee, H. L. Huang, and H. D. Yang, Thermal contraction of Au nanoparticles [J], Phys. Rev. Lett. 89(2002) 135504.
- [11] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics [M], 7th ed., New York: Wiley (1996).
- [12] Yin Hai Wang, Jingjing Yang, Changhui Ye, Xiaosheng Fang, and Lide Zhang, Thermal expansion of Cu nanowire arrays [J], Nanotechnology 15 (2004) 1437 - 1440.
- [13] L. Li, Y. Zhang, Y. W. Yang, X. H. Huang, G. H. Li, and L. D. Zhang, Diameter-depended thermal expansion properties of Bi nanowire arrays [J], Applied Physics Letters 87(2005) 031912.
- [14] H. Wang, Y. Y. Zhang, G. H. He, B. Q. Wang, and B. L. Zhou, A contactless CCD dilatometer for foil materials [J], International Journal of Thermophysics, 20(1999) 743 - 753.
- [15] G. H. He, B. Q. Wang, X. N. Guo, F. Yang, J. D. Guo, and B. L. Zhou, Investigation of thermal expansion measurement of brass strip H62 after high current density electropulsing by the CCD technique [J], Materials Science and Engineering, A292(2000) 183 - 188.

- [16] 王恒. 薄膜热膨胀的非接触自动测量和 C/C 材料双轴强度研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所博士学位论文 (1996).
- [17] Chad R. Snyder and Frederick I. Mopsik, A precision capacitance cell for measurement of thin film out-of-plane expansion I. Thermal expansion [J], Review of Scientific Instruments 69(1998) 3889 - 3895.
- [18] Weileun Fang, Hsin-Chung Tsai, Chun-Yen Lo, Determining thermal expansion coefficients of thin films using micromachined cantilevers [J], Sensors and Actuators 77(1999)21 - 27.
- [19] W. Riethmuller and W. Benecke, Thermal excited silicon microactuators [J], IEEE Trans. Electron Dev. ED 35(1988) 758 - 763.
- [20] K. E. Petersen, Silicon as a mechanical material [J], Proc. IEEE 70(1982) 420 - 457.
- [21] J. W. Gardner, Microsensors [M], West Sussex, England, Wiley (1994).
- [22] http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html [OL].
- [23] H. Rafla-Yuan, B. P. Hichwa, and T. H. Allen, Noncontact method for measuring coefficient of linear thermal expansion of thin films [J], J. Vac. Sci. Technol. A 16(1998) 3119 - 3122.
- [24] 王正道, 蒋少卿, 李艳等. 纳米 SiO₂/PI 复合薄膜低温热膨胀系数的实验研究 [J]. 北京交通大学学报 29(2005) 44~47.

第八章

低维材料的热发射性质

8.1 概 述

从 20 世纪 80 年代中期以来,在小尺度准连续热传导和流体传热领域,实验和理论均取得长足进步,这与日益增长的微/纳米技术的兴趣是分不开的。近年来,由于应用的需要,微尺度辐射现象也越来越受到关注^[1]。

热辐射是我们周围的许多基本现象的关键,从太阳辐射、明火以及日光灯等,并在燃烧、加热炉设计、材料加工、能量利用、测量、天文遥测、空间开发、食品加工、低温工程,乃至农业、健康、军事等领域具有广泛的应用。在二十世纪初页,热辐射的研究造就了两位诺贝尔奖得主(1911 年的维恩和 1918 年的普朗克),并发现了 Bose-Einstein 统计。在过去近一百年里,普朗克定律被成功应用于解决大量的实际问题,但是在微/纳系统,普朗克定律的应用受到限制,特别在诸如近场等亚波长距离内。纳米技术的进展,已经可以精确制造特征尺度小于辐射波长的结构。通过干涉、衍射、限域和表面极化等,辐射系数被大大改变,这种特殊制造的表面微结构在传感器、成像、制造和能量器件等领域具有广泛的应用前景。因此和纳米材料、纳米光学、纳米尺度热物理工程一道,通过对微结构的特殊制造来改变表面辐射性质成为一个非常活跃的研究领域。

经典辐射输运理论对于辐射特征尺度的量级有如下几点假设:
(1) 材料的空间尺度远大于波长;(2) 辐射持续的时间远大于组成材料分子的弛豫时间;(3) 辐射能瞬间转化为热能。当这些特征尺度彼此之间相当或偏离经典模型的假设,经典模型就不能准确描述辐射输运性质和相互作用,因而不能准确描述材料的热行为。

微尺度辐射涉及的问题包括微小长度、微小时间和材料内的微小结构中的辐射。与微尺度辐射相关的辐射-物质相互作用的参数有:(1) 特

征长度,比如辐射波长和样品尺寸;(2) 特征时间,比如辐射持续时间、材料内激发态原子或分子的寿命和光通过材料的传播时间;(3) 基本的结构单元,如原子、分子、聚合物链、小颗粒和微加工结构。本章将介绍微小长度、微小时间,特别是微小结构对辐射现象和材料辐射性质的影响。

8.2 微尺度辐射过程

8.2.1 辐射现象

在热工程中,主要有两种辐射源,即来自物体表面的热辐射和来自特定物体受激发射产生的激光辐射,二者都具有特定和有利的性质^[2]。热辐射是原子、分子、电子和离子从一个能级随机跃迁到另一个能级而产生的。从较高能级跃迁到较低能级,将会发射电磁波;从低能级跃迁到高能级,需要吸收电磁波。

每种跃迁均涉及一种或多种光子,光子的波长 λ 、频率 ν 和光速 c 之间的关系如下

$$\lambda \nu = c \quad (8-1)$$

光子的能量 E 可表示为

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (8-2)$$

在跃迁过程中,系统初始和最终能级差和吸收或发射的光子能量相同。

对于理想黑体,辐射强度 I_{bl} 和波长 λ 与绝对温度 T 的关系满足普朗克分布,即

$$I_{\text{bl}}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad (8-3)$$

式中 $C_1 = 2hc^2$, $C_2 = hc/k_B$ 。

物质和辐射之间的相互作用大致可以分为三步:首先是吸收,单个粒子(电子、原子、分子、结构等)吸收光子,并把光能转化为热能;接着,通过载流子的碰撞,使得热能从该粒子传递到临近的粒子;最后,由于温度的升高,光子发射增加,从而增加了辐射强度。

在讨论微尺度热辐射现象时,需要理解几个尺度概念。辐射波长是最重要的,对激光来说,辐射通常是高度单色的,而波长由发射激光材料



决定;对热辐射来说,最大辐射强度时的波长最为重要。

第二个辐射尺度是相干长度 l_c ,指的是相同光源发出的两个光子相互作用时产生干涉效应的距离。激光的特点是相干长度非常大,比如普通氦氖激光的相干长度超过几米。对于热辐射,相干长度比较小。真空中黑体辐射的相干长度可表示为

$$l_c = 0.15ch/k_bT \approx 0.00216/T \quad (8-4)$$

可见,温度越高,相干长度越小。

与辐射和介质相互作用相关的长度与材料性质有关,首先是介质本身的特征长度 L ,如薄膜厚度或颗粒直径;另外,载流子的平均自由程 Λ 也至关重要。关于介质本身的特征长度和载流子平均自由程在前面的章节中已经介绍过。介质受到辐射作用,有个穿透深度的概念,即辐射强度降低到表面强度的 $1/e$ 处的距离。对于一个典型的吸收过程,根据 Beer 定律,强度和进入介质的距离之间的关系为

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu_a x) \quad (8-5)$$

式中 μ_a 为吸收系数。穿透距离即为 $1/\mu_a$ 。穿透距离和材料密切相关,金属可以强烈吸收近红外线、可见光以及紫外线波长范围的光辐射,典型的穿透距离为 $20 \sim 40$ nm;介电材料,如玻璃和水,穿透距离达到 $1 \sim 10$ m,甚至更长。

8.2.2 空间微尺度

空间微尺度辐射区域可划分为三类^[3, 4]。第一类微尺度区域指材料的特征长度 L 小于相干长度 l_c ,即

$$L/l_c \leq O(1) \quad (8-6)$$

这时,光子之间发生相干作用,产生干涉现象。但在这个尺度范围,材料的光学性质不受影响。

第二类微尺度区域定义如下

$$L/\Lambda \leq O(1) \quad (8-7a)$$

$$\mu_a^{-1}/\Lambda \leq O(1) \quad (8-7b)$$

$$L/\lambda_c \geq O(1) \quad (8-7c)$$

这时,材料的特征尺度 L 小于载流子(电子和声子)平均自由程,表明载流

子与边界碰撞的机会大于彼此之间的碰撞,这意味着载流子的平均自由程将受到材料尺度的限制。再者这种材料的穿透厚度 μ_a^{-1} 小于载流子平均自由程,由于在 μ_a^{-1} 距离内,入射辐射电磁波的振幅变化很大,当穿透厚度小于载流子平均自由程时,邻近材料表面的载流子在碰撞之间经历不均匀的电场,因此载流子和入射辐射相互作用与经典模型假设的均匀电场的情况不一样,这种现象称为奇异趋肤效应^[5],使得光学性质和 $\mu_a^{-1} > \Lambda$ 的情况不一样。最后,第二类微尺度区域还假定材料的特征尺度比载流子的波长 λ_c 大。

第三类微尺度区域指材料的特征尺度比载流子的波长 λ_c 小,即

$$L/\lambda_c \leq O(1) \quad (8-8)$$

这时,载流子相干的波函数(薛定谔方程的解)受到材料边界的干扰,电子的能量状态和声子谱发生改变,连续的能级分裂成离散的能级。材料的光学性质在这种情况下需要考虑量子力学效应,比如对于量子阱和纳米颗粒,还有现在研究非常多的近红外和远红外电磁辐射场。

8.2.3 时间微尺度

除了上文提到的因材料特征尺度定义的空间微尺度外,还存在另一类物理过程,即超短时间尺度下发生的输运过程,也是目前微尺度传热学界非常关注的领域,比如超快脉冲激光打在材料表面后发生的过程^[4],这种激光脉冲宽度小到几个飞秒($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$),激光强度超过 $10^9 \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 甚至更大。在这种情况下,激光和材料之间发生的过程需要采用不同于经典传热模型的处理方法。Tien^[2] 定义了以下几个时间尺度:

激光脉宽 τ_p ;

热扩散时间 τ_d ;

辐射传播时间 τ_c ;

弛豫时间 τ_r 。

以考察超快脉冲作用下的物理过程。

Tien^[2] 和其他研究者在这一领域开展了大量研究,由于本书的重点主要在于尺度效应产生材料内输运行为及输运性质的变化,因此对超短时间尺度下发生的输运过程不想过多着墨,感兴趣的读者可以参考相关文献。



8.2.4 结构微尺度

另一类微尺度辐射涉及辐射和微结构的相互作用。微结构指材料单元的集合体,这些材料单元包括颗粒、薄膜层、分子团簇、沟槽等。虽然本质上辐射和微结构相互作用的物理和前面讨论的没有多大区别,但是在考虑和辐射相互作用问题时,需要计入邻近单元。

结构微尺度一个非常重要的特征长度是相邻颗粒之间的距离 l_s 。当 l_s 小于入射辐射波长 λ , 即

$$l_s \leq \lambda \quad (8-9)$$

时,入射辐射与微结构的相互作用将偏离辐射与单一孤立单元相互作用的规律,这是由于邻近单元对所研究单元附近的电磁场产生扰动,因此需要对孤立单元所不能使用的电磁场的解进行修正。

当 l_s 小于相干长度 l_c , 即

$$l_s \leq l_c \quad (8-10)$$

时,由于相邻颗粒之间的距离小于相干长度,由临近结构发射产生的干涉效应会改变辐射与微结构的相互作用。

8.3 近场效应

纳米尺度热辐射在微尺度能量转换器件和近场扫描热显微镜等领域具有重要的应用。对于短距离的两种热发射物体之间的辐射传热,当这两种物体的间距小于热辐射的特征波长时,辐射传热的大小和间距有关^[6,7]。这是近场辐射和远场辐射的本质区别。辐射的空间效应是由于波的干涉和光子隧道效应造成的。我们知道,辐射能从介质内部 ($n > 1$) 向外界 ($n \approx 1$) 传递时,若其方向大于全反射角,则这部分能量将全部反射回介质(即存在一个势垒,光子不能穿过该势垒)。但如果存在隧道效应,即使大于全反射角,辐射能也可以射出界面,这是微观粒子波动性的体现^[8]。从粒子性的观点来看,光子可以隧穿过真空空间,其概率随间距的减小而增大。对于传导和吸收介质,还存在附加的隐失波 (evanescent waves),可以把热诱发电磁波脉动的能量从一个物体传递给另一个非常邻近的物体。因此,如果两个物体的间距处于纳米量级,光子的隧道效应将在能量传输过程中占主导地位,净热流要比用 Stefan-Boltzmann 定律

计算的两个远距离黑体之间的辐射能量大得多。

目前,对近场辐射换热的研究模型均为两无限大平行平板之间的换热。其物理模型如图 8.1 示,两平行板表面光滑,间距 d 很小,物体处于热平衡且温度分别为 T_1 和 T_2 。在近场辐射中,传统的辐射模型不再适用,Fu 和 Zhang^[9] 采用电磁场涨落-消散原理 (fluctuation-dissipation theorem) 计算了间距 d 仅为纳米量级的两片硅材料之间的辐射传热,计算中假设:(1) 参与辐射的两种物体为半无限大,且其导热系数足够大,始终处于热平衡;(2) 两种物体均为非磁,均质且各向同性,其复介电函数仅与材料有关;(3) 两表面是互相平行且绝对光滑的。

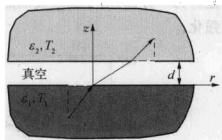


图 8.1 近场辐射模型示意图

图 8.2 表示了两块硅平板之间的辐射传热,两硅片的温度分别为 $T_1 = 1\,000\text{ K}$ 和 $T_2 = 300\text{ K}$ 。远场黑体辐射热流是根据 Stefan-Boltzmann 辐射定律 $\sigma(T_1^4 - T_2^4)$ 计算得到。维恩位移定律表明,对于温度为 $1\,000\text{ K}$ 的发射体,最大发射能量的波长 λ_{max} 为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 8.2 可见,当两硅片间的距离大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时,属于远场区域,热流基本保持恒定;当 $d < \lambda_{\text{max}}$ 时,辐射热流开始迅速增大;当 $d < 1\text{ }\mu\text{m}$ 时,两硅片之间的辐射热流开始超过黑体辐射热流。间距进一步减小至小于 50 nm ,辐射热流随间距减小的变化趋缓。对于 $d=1\text{ nm}$ 的两片硅片,它们之间的辐射热流比远场的情况大约 22 倍,而比黑体辐射热流大约 12 倍。可见近场辐射热流具有明显的尺度依赖性。

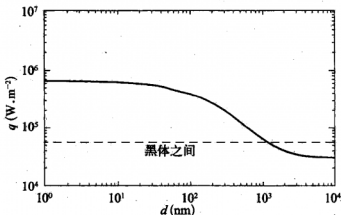


图 8.2 辐射热流和平板间距关系图



图 8.3 表示了热流随角频率 ω (波长 $\lambda = 2\pi/\omega$) 变化的关系, 图中同时给出了根据普朗克定律计算的黑体辐射的热流。在 1 000 K 温度时, 载流子的浓度约为 10^{18} cm^{-3} 。在 $d = 10 \mu\text{m}$ 时, 由于干涉的作用, 谱热流呈现波动的特性。当 $d = 100 \text{ nm}$ 时, 谱的形状和黑体辐射的情况类似, 但值相当于黑体辐射的 12 倍; 在长波区域, 谱热流的增加更为明显。另一方面, 由于临近表面的能量密度非常大, 因此热辐射得到大大强化。

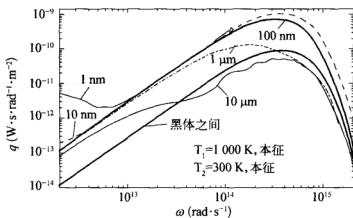


图 8.3 光谱分布热流图

上面讨论的两种参与辐射的物体之间的空间处于真空状态, 而气体夹层作为散热和绝热机构在微传感器、微驱动器等微器件中经常出现, 因此研究两种参与辐射的物体之间的空间充满气体状态条件下的传热具有现实的意义。在大多数情况下, 器件产生的绝大部分热量是通过气体耗散的。由于气体具有低导热系数, 这种结构可以大大降低器件的功率耗散。通常认为气体夹层表面间的热传递的主要方式是气体导热, 表面间的热辐射很小而忽略不计, 但正如前面讨论的情况, 当两平面间距 d 很小时, 辐射传热被大大强化, 当 d 足够小时, 辐射传热可能与气体导热可比拟。

图 8.4 表示了间隔空间充满气体的两无限大平行平板之间的气体导热和辐射热流随间距变化的情况^[10], 两平面的温度分别为 $T_1 = 600 \text{ K}$ 和 $T_2 = 300 \text{ K}$ 。在间距较大 ($d > 100 \mu\text{m}$) 时, 气体导热和平面辐射热流都很小; 在 $d = 1 \sim 10 \mu\text{m}$ 间距范围内, 辐射热流与导热热流相比很小, 可以忽略不计; 间距小于 300 nm 后, 辐射热流有明显增强的迹象, 50 nm 的时候, 辐射热流大致和导热热流相当。随厚度进一步减小, 导热热流进入分

子自由区而保持不变,而辐射热流继续剧烈增加,20 nm 的时候导热热流仅占总热流的不到 5%,辐射成为热传递的主要途径。

图 8.4 中的结果是针对介电材料计算得到的,金属、半导体材料也存在辐射微尺度效应,而且比介电材料强。

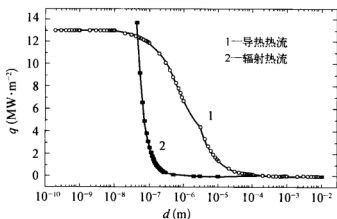


图 8.4 热流同间距的关系图

8.4 薄膜的辐射性质

Filk 等人研究了高温超导薄膜的辐射性质^[11,12],所研究的薄膜采用磁控溅射的方法制备得到。当温度高于 1 000 K 时,衬底材料热辐射最大功率所对应的波长约为 3 μm,这个波长和薄膜的厚度相当,因此需要考虑干涉效应。根据薄膜光学原理,可以得到膜对来自真空的入射光的法向反射率为

$$R_a = \left| \frac{r_a + r_b e^{2i\sigma_F}}{1 + r_a r_b e^{2i\sigma_F}} \right|^2 \quad (8-11)$$

而对于来自衬底的入射光,其反射率为

$$R_b = \left| \frac{r_b + r_a e^{2i\sigma_F}}{1 + r_a r_b e^{2i\sigma_F}} \right|^2 \quad (8-12)$$

膜的投射率为

$$\tau_F = \frac{n_s}{n_0} \left| \frac{t_a t_b e^{2i\sigma_F}}{1 + r_a r_b e^{2i\sigma_F}} \right|^2 \quad (8-13)$$

上面各式中 n_0 和 n_s 分别为真空及衬底的折射指数的实部, r_a 、 t_a 与 r_b 、

t_0 分别是真空与膜界面及膜与衬底界面处的菲涅尔系数。

$$r_a = \frac{\bar{n} - \bar{n}_F}{\bar{n}_0 + \bar{n}_F} \quad (8-14a)$$

$$t_a = \frac{2\bar{n}_0}{\bar{n}_0 + \bar{n}_F} \quad (8-14b)$$

$$r_b = \frac{\bar{n}_F - \bar{n}_s}{\bar{n}_s + \bar{n}_F} \quad (8-14c)$$

$$t_b = \frac{2\bar{n}_F}{\bar{n}_F + \bar{n}_s} \quad (8-14d)$$

其中 \bar{n}_0 、 \bar{n}_F 和 \bar{n}_s 分别为真空、膜以及衬底的折射系数, 相位角 σ_F 由下式确定:

$$\sigma_F = \frac{2\pi}{\lambda} \bar{n}_F d_F \quad (8-15)$$

上式表明, 由于干涉和吸收效应, 膜的辐射性质与膜厚 d_F 密切相关。

8.5 超细颗粒的辐射

超细化(微/纳米)颗粒具有不同于块体材料的光、电、磁、热等方面的性质, 因此在微电子、生物医药、光学器件等高新技术领域具有广泛的用途。同样, 在辐射性能方面, 超细颗粒表现出与块体材料不同的特性。物体的吸收系数 μ_a 可表示为^[12]

$$\mu_a = \frac{nNBh}{\lambda} \quad (8-16)$$

式中 n 为折射率, N 为单位体积内的粒子数, B 为受激吸收系数。

从微观角度上讲, 影响物体辐射特性的因素主要有两个: 一个是单位体积内的粒子数; 另外一个受激吸收系数。而受激吸收系数只取决于粒子的内部结构, 对于同一种物质而言, 受激吸收系数值的大小是相等的。所以要降低物体的吸收系数, 提高热辐射的透射深度, 从本质上讲就是要降低物质单位体积内的粒子数。物质单位体积内的粒子数与粒子的平均间距有关系, 平均间距越大, 单位体积内的粒子数就越少, 可以估算, 假设忽略粒子本身的大小, 而且粒子均匀分布, 若将粒子间距增大一倍, 单位体积内的粒子数应为原粒子数的 $1/8$, 显然粒子间距对单位体积内粒子数的影响是很显著的。

超细化或纳米化是增大粒子之间的平均间距的方法之一。将物质超细化或纳米化后,破坏了原来物质内部固有的各种化学键,减弱了粒子之间的各种相互作用力,增大了组成物质的基本微观粒子之间的平均间距,因而单位体积内的粒子数会显著地减小,能够提高热辐射的透射深度以降低吸收系数,从而最终提高物体的发射率与吸收率。

从式(8-16)可以看出,热辐射的透射深度与单位体积内的粒子数成反比,对于同一种物质,粒子数与密度成正比,所以热辐射的透射深度与其密度成反比。对于超细、纳米材料,由于其晶粒细小,导致了结构内有序区域范围的缩小,处于界面上的原子增多,界面面积与体积之比增大。超细、纳米材料这种独特的结构形态决定了其具有许多不同于一般普通材料的性能,而低密度就是其中之一,将物质超细化、纳米化后可以大幅度降低其质量密度。所以将物质超细化、纳米化后,降低其密度,能够提高热辐射的透射深度以及降低吸收系数,从而提高物体的发射率与吸收率。

图 8.5 中表明随着辐射节能涂料平均颗粒直径的减小,其发射率有了大幅度的提高,而且粒径越小,效果越明显^[13]。

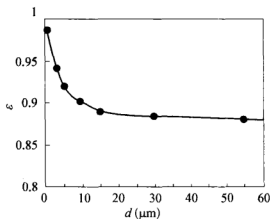


图 8.5 发射率和尺度的关系

8.6 微尺度辐射的其他影响因素

8.6.1 辐射介质掺杂

分析和解释硅器件内纳米尺度热辐射需要理解掺杂水平如何影响硅材料的性质。图 8.6 所示为 300 K 时 n 型硅的折射率 n 随波长变化的情况^[9]。在短波区域,折射率基本不受掺杂浓度影响;当掺杂浓度 N_D 小于 10^{-16} cm^{-3} 时,载流子的浓度变化不大,折射率与掺杂浓度关系不大;在较大的掺杂条件下,折射率先是随波长的增大而减小,达到一个最小值后,折射率随波长的增加而迅速增大。

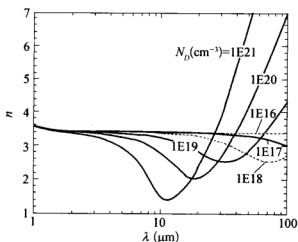


图 8.6 不同掺杂水平下 n 型硅的折射率

图 8.7 所示为不同掺杂水平下的两硅片之间的辐射热流随间距变化的情况^[9]。当 $d > 50$ nm 时, 掺杂浓度对辐射热流的影响不明显。当两硅片之间的间距进一步减小, 达到比 50 nm 小时, 掺杂浓度开始强烈影响辐射热流,

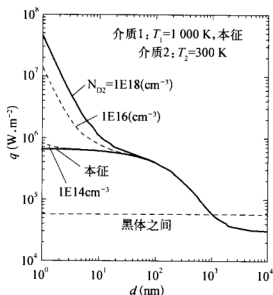


图 8.7 辐射热流和间距的关系

例如对于 $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 掺杂的硅片, 其辐射热流随间距的减小单调增加, 并且没有饱和的迹象, 这与本征或 $N_D < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 硅片之间的辐射有很大的不同, 后者在 $d < 50$ nm 之后, 其辐射热流随间距的减小变化很小。虽然进一步增加 N_D , 仍可增加辐射热流, 但对于 $N_D = 10^{17}$ 、 10^{19} 和 10^{20} cm^{-3} 掺杂, 其辐射热流均与 $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的情况相同。当间距 $d = 1$ nm 的两硅片之间的辐射热流相当于黑体辐射热流的 800 倍。

8.6.2 温度

对于本征或轻度掺杂的硅, 电子和空穴载流子数是相同的, 空穴对介电函数的贡献略大于电子。然而电子和空穴贡献的数量级是一样的, 因

此二者都必须考虑。对于室温下掺杂或高温下重度掺杂的硅,因为载流子的浓度不同,主要载流子对吸收系数和介电函数的影响将占主导地位。在室温下,波长为 1.2 至 $6\ \mu\text{m}$ 的范围内,吸收系数很小,而且受掺杂浓度的影响很大。随温度的升高,吸收系数增大(图 8.8^[9])。

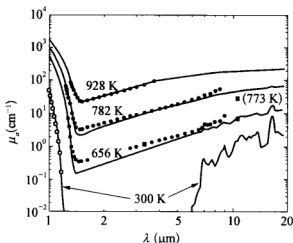


图 8.8 硅吸收率随波长变化的关系

在室温下,掺杂浓度 $N_D = 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$,就会对折射率产生明显影响(图 8.6);而在 $1\ 000\ \text{K}$ 时,掺杂浓度即使达到 $N_D = 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$,仍不会对折射率产生明显影响^[9]。

8.6.3 微结构

由于多次反射和折射,表面微结构可以显著影响吸收和发射的方向行为,因此可以控制辐射性质,事实上,强化热发射和控制发射方向是应用的关键,比如太阳能电池、热光伏器件和辐射滤片之类的能量转化系统,由于其在能量传递和转化器件中的应用,制造具备特定辐射性质的微/纳结构已成为辐射传热崭新的研究前沿。

利用金属或极性材料制成的格栅可以激发表面波,表面波在界面传播并在两种介质中衰减,会产生相干热发射。相干发射伴随有尖锐的光谱峰(时域相干)或在确定的方向上产生狭窄的角度纠缠(空域相干)。然而,从格栅结构发出的表面波仅限于 p 极化(当磁场和沟槽平行,发射方向垂直于沟槽)。折射率远小于 1 的准材料或单个负材料(具有负的介电常数或具有负介电常数的层)也可以产生相干发射。然而,这些材料未被加工用于近红外和中红外光谱区域,而这个区域是热辐射最重要的光谱区域。



图 8.9 表示的是由表面覆盖有 SiC 薄膜的一维光子晶体组成的多层结构^[14]。SiC 为理想的极性材料,特别对于中红外光谱区域相干发射,半无限大的光子晶体(photonic crystals; PC)由折射率分别为 n_a 和 n_b 的两种介电材料交替变换组成,这种结构可以利用现有的真空沉积技术制备。在光子晶体端面上覆盖一层极性材料,表面波和在空气中传播的波发射耦合,因而从 SiC-PC 结构发出相干发射。实际上,只需要有限多层的介电材料,相应的薄膜可以淀积在像硅这类衬底表面。如图 8.9 示, $d_a = a_1 + a_2$, a_1 可在 0 至 d_a 之间改变, a_1 的变化对于调制相干发射的波长起到重要的作用。在狭窄的光谱区域或确定方向的角度范围内产生强发射的机制有三种:表面波激发模式、孔洞共振模式和 Brewster 模式。

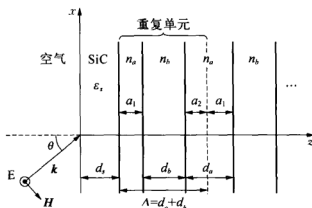


图 8.9 产生相干发射的多层结构示意图

产生相干发射,波长和发射角必须处于 SiC 光子吸收带和光子晶体截止带内,一旦表面波被激发,图 8.9 结构的发射率可以通过改变 SiC 层和与 SiC 层临近的介电层的厚度来调制。当波长和发射角处于光子晶体截止带内,但在 SiC 光子吸收带外时, SiC-PC 结构可发生孔洞共振。在共振条件下, SiC 层内存在驻波,因而在一个宽的发射角范围内,发射率都很大。和表面波的情况不同,孔洞共振模式可在狭窄的光谱带内获得扩散发射。另外,对于 p 极化, Brewster 模式被激发,相应发射率的光谱带宽度处于表面波激发和孔洞共振模式之间。

参考文献

- [1] Z. M. Zhang and M. P. Mengüç, Special Issue on Nano/Microscale Radiative Transfer [J], Journal of Heat Transfer 129(2007) 1-2.

- [2] Chang-Lin Tien, Arunava Majumdar, and Frank M. Gerner, *Microscale Energy Transport* [M], Taylor & Francis, New York (1998).
- [3] C. L. Tien and G. Chen, Challenges in microscale conductive and radiative properties [J], *Journal of Heat Transfer* 116(1994) 799 - 807.
- [4] J. P. Longtin and C. L. Tien, Microscale radiation phenomena, in *Microscale Energy Transport* [M], eds. C. L. Tien, A. Majumdar, and F. M. Gerner, Taylor & Francis, New York (1998) 112 - 148.
- [5] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena in Solids* [M], Clarendon Press, Oxford (1960).
- [6] E. G. Cravalho, C. L. Tien, and R. P. Caren, Effect of small spacing on radiative transfer between two dielectrics [J], *J. Heat Transfer* 89 (1967) 351 - 358.
- [7] R. Siegel and J. R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer* [M], fourth ed., Taylor and Francis, New York (2002).
- [8] 黄勇, 梁新刚. 球形微粒子近场辐射换热研究[J]. *工程热物理学报* 25(2004) 290~292.
- [9] C. J. Fu and Z. M. Zhang, Nanoscale radiation heat transfer for silicon at different doping levels[J], *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006) 1703 - 1718.
- [10] 韩茂华, 梁新刚. 微结构气体夹层的导热和辐射的比较[J]. *工程热物理学报* 25(2004) 1016~1018.
- [11] M. I. Filk, B. I. Choi, A. C. Anderson, and A. C. Westerheim, Thermal analysis and control for sputtering deposition of high-Tc superconducting films [J], *Journal of Heat Transfer* 114(1992) 255 - 263.
- [12] 刘静. 微米/纳米尺度传热学[M]. 北京: 科学出版社, (2001).
- [13] 吴永红, 夏德宏, 高庆昌. 利用超细化方法制备超级热辐射涂料[J]. *节能技术* 21(2003) 10~12.
- [14] B. J. Lee and Z. M. Zhang, Coherent thermal emission from modified periodic multilayer structures [J], *Journal of Heat Transfer* 129(2007) 17 - 26.

第九章

低维材料的热电性质

9.1 概 述

热电(thermoelectric)材料是将热能和电能进行转换的材料。随着航天技术、微电子技术、超导技术的发展与能源环境危机的加剧,适应 21 世纪绿色环保主题的,具有体积小、重量轻、无传动部件、无噪声运行、精确可靠等优点的热电材料引起材料研究者的广泛重视。

实际上,自 1823 年 Seebeck 发现热电现象以来,人类就开始了热电材料的研究和应用。20 世纪 50 年代,对半导体研究的兴趣源于制冷^[1],而 60 年代,市场上已有用半导体热电材料制成的制冷和发电器件^[2],但是由于其效率比传统设备低很多,因此,除一些特殊场合(如宇航电源^[3])外,热电材料研究及相应器件开发和应用没有得到拓展。

热电材料性能指标一般用无量纲优值系数(figure of merit) ZT 进行描述, ZT 由热电材料的 Seebeck 系数 S 、电导率 σ 、导热系数 k 和热力学温度 T 表示为 $ZT = S^2 \sigma T / k$ 。 ZT 值越大,表示材料的热电转换效率越高。例如,当热电制冷器件材料的 ZT 值达到 3 时,其制冷效率将和传统以氟利昂为工质的压缩制冷机相比拟。遗憾的是,自然界存在的物质 ZT 值都较小(<1)。在 20 世纪 60 年代,发现 Bi、Te、Sb 等材料的合金是良好的热电材料,如 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金具有最高的优值系数,其 ZT 值在 300 K 时约为 1.0,但在其后的几十年里,对如何提高 ZT 值的研究工作一直没有多大进展。虽然热电能量转换系统理论上可以达到卡诺循环效率,但实际性能却远远滞后。比如以 SiGe 合金制成的发电机在 300~900℃ 温度区间运行时,最大效率仅达到 8%^[2],远远低于该温度区间的卡诺循环效率(约为 50%),而新材料制成的也仅有 12%。效率低的主要原因在于传热。

直到 20 世纪 90 年代,低维结构,如量子阱、超晶格和纳米线等的研

究才又重新激活了这个沉寂近 40 年的研究领域。1993 年,美国麻省理工学院(MIT)的 Dresselhaus 等人从理论上预测利用纳米超晶格结构可将 ZT 值提高到 4~8 左右^[4]。具有低维结构的材料之所以具有不同寻常的热电性能主要是由于如下几个原因:(1) 在材料费米能级 E_f 附近增加状态密度,以致提高 Seebeck 系数;(2) 由于量子约束,调制掺杂效应,提高载流子的迁移率^[5];(3) 利用多能谷半导体费米面的各向异性^[6];(4) 在没有明显增加电子散射,即没有明显改变材料电导率的前提下,显著增加声子的界面散射,以大大降低材料的导热系数^[7]。随着材料维度的降低,优值系数将随着材料尺度的减小而急剧增加,特别对于一维材料^[8]。可见,低维化和小尺度化是热电材料研究和开发极具前景的发展方向。

纳米结构为操控能量载体提供了机会,本章将讨论通过调控声子、电子、光子和分子引起的微尺度热量和质量的传递。并讨论低维热电材料在能源技术中的应用。高效热电能量转换要求高的电导率、低的导热系数和高的 Seebeck 系数。可以通过调控纳米结构内的界面来获取所需要的声子和电子性质。

9.2 热电材料能量转换机理

典型的热电器件由多个 n 型和 p 型半导体组成,热流平行流动,而电流串联流动^[9],如图 9.1 所示。同时采用 n 型和 p 型半导体两种半导体作为成对管脚的原因在于这两种材料的 Seebeck 系数和 Peltier 系数的符号往往相反,因此二者均可产生所需要热电效应。这些管脚处于串联状态的原因在于每个管脚的电阻都很小,许多管脚串联使得总的电阻变大。

9.2.1 热电发电原理

热电器件用作发电模式[图 9.1(a)]时,供给热端的热量为

$$Q_H = (S_h - S_e)I_e T_H + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I_e^2 R_e \quad (9-1)$$

其中 S 是 Seebeck 系数。热导 K 和电阻 R_e 分别表示如下

$$K = \frac{k_h A_h}{H_h} + \frac{k_e A_e}{H_e} \quad (9-2a)$$

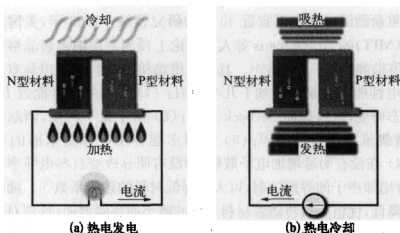


图 9.1 热电器件能量转换原理示意图

$$R_e = \frac{H_h}{\sigma_h A_h} + \frac{H_c}{\sigma_c A_c} \quad (9-2b)$$

其中 H 和 A 分别是管脚的长度和横截面积, ρ 是电阻率, 系数 $1/2$ 表示一半的焦耳热传导到冷端。输出功率为

$$W_e = I_e^2 R_L \quad (9-3)$$

其中 R_L 是外接回路的负载电阻, 输出电流由下式求得

$$I_e = \frac{(S_h - S_c)(T_H - T_C)}{R_e + R_L} \quad (9-4)$$

因此, 热效率为

$$\eta = \frac{W_e}{Q_H} = \frac{I_e^2 R_L}{(S_h - S_c) I_e T_H + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2} I_e^2 R_e} \quad (9-5)$$

当 $R_e = R_L$ 时, 将得到最大的输出功率。而最大的效率并不发生在最大功率处, 而是当 $d\eta/dR_L = 0$ 时, 系统获得最大效率, 其计算式为

$$\eta_{\max} = \frac{W_e}{Q_H} = \frac{(T_H - T_C)(\sqrt{1 + ZT_M} + 1)}{T_H(\sqrt{1 + ZT_M} + T_C/T_H)} \quad (9-6)$$

其中 $T_M = (T_H + T_C)/2$ 为冷端和热端的平均温度。式(9-6)表明如果热电材料 ZT 足够大, 热电发电的效率可接近 Carnot 循环。

9.2.2 热电制冷原理

热电器件用作制冷模式[图 9.1(b)]时, 电流从 n 型半导体流过 p 型

半导体, 这样 n 型半导体内的电子和 p 型半导体内的空穴都离开冷端, 从而从冷端带走热能。除了因电流造成的热量流动外, 由于热端和冷端之间存在温差, 反方向热流因固体热传导从热端流向冷端; 另外, 热电器件内产生的焦耳热也会传导回冷端。这样器件的净功率为

$$Q_C = (S_h - S_e)I_e T_C + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I_e^2 R_e \quad (9-7)$$

管脚对消耗的功率为

$$W_e = (S_h - S_e)I_e(T_H - T_C) + I_e^2 R_e \quad (9-8)$$

式(9-8)右边第一项代表因 Seebeck 效应产生的反向热功率; 第二项代表因焦耳热引起的功率耗散。用于描述制冷效率的性能系数 ϕ 可表示为

$$\phi = \frac{Q_C}{W_e} = \frac{(S_h - S_e)I_e T_C + K(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I_e^2 R_e}{(S_h - S_e)I_e(T_H - T_C) + I_e^2 R_e} \quad (9-9)$$

对于给定的温差, 性能系数依赖于电流 I_e , 热电器件制冷应用中, 两种情况备受关注: 一是最大制冷功率; 另一是给定温差条件下的最大性能系数。第一种情况下的电流 I_{eq} 可通过求解 $dQ_C/dI_e = 0$ 得到, 其表达式为

$$I_{eq} = \frac{(S_h - S_e)T_C}{R_e} \quad (9-10a)$$

$$\phi = \frac{0.5ZT_C^2 - (T_H - T_C)}{ZT_H T_C} \quad (9-10b)$$

其中 $Z = (S_h - S_e)^2 / (K R_e)$ 称为器件的优值系数 (figure of merit)。当式子 $(H_e A_h) / (H_h A_e) = [(\rho_h k_e) / (\rho_e k_h)]^{1/2}$ 成立时, $K R_e$ 值最小, Z 达到最大, 其表达式为

$$Z = \frac{(S_h - S_e)^2}{[(\rho_h k_h)^{1/2} + (\rho_e k_e)^{1/2}]^2} \quad (9-11)$$

可见, 器件的优值系数和所有管脚的性质有关, 而材料的优值系数 $Z = S^2 \sigma / k$ 反映了材料用于制造有用器件的潜力。

通过设定 $d\phi/dI_e = 0$, 可以求出获得最大性能系数 ϕ_{\max} 的电流 I_ϕ 和 ϕ_{\max} , 它们的表达式分别如下

$$I_\phi = \frac{(S_h - S_e)(T_H - T_C)}{R_e \sqrt{1 + Z T_M - 1}} \quad (9-12a)$$



$$\phi_{\max} = \frac{T_C(\sqrt{1+ZT_M} - T_H/T_C)}{(T_H - T_C)(\sqrt{1+ZT_M} + 1)} \quad (9-12b)$$

很明显,当 Z 趋近于无限大时,性能系数达到和 Carnot 循环一样。

反映制冷性能的另一个有用的参数是理想状态下系统的最大温差。当从源取走的净冷量为零时,系统达到最大温差,相应的温差值可表示如下:

$$(T_H - T_C)_{\max} = \frac{1}{2} Z T_C^2 \quad (9-13)$$

9.3 尺度效应

9.3.1 常规热电材料的性能

热电材料的性能用优值系数 ZT 来表示,其表达式为

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (9-14)$$

S 、 σ 、 k 和 ZT 可以根据固体物理原理来计算,沿某个方向(x 方向)相应表达式如下^[10]

$$\sigma = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{3/2} (m_x m_y m_z)^{1/2} F_{1/2} e \mu_x \quad (9-15a)$$

$$S = -\frac{k_b}{e} \left(\frac{5F_{3/2}}{3F_{1/2}} \right) - \zeta^* \quad (9-15b)$$

$$k_e = \frac{\tau \hbar^2}{6\pi^2} \left(\frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{5/2} \left(\frac{m_y m_z}{m_x} \right)^{1/2} k_B \left(\frac{7}{2} F_{3/2} - \frac{25F_{3/2}^2}{6F_{1/2}} \right) \quad (9-15c)$$

其中 Fermi-Dirac 函数 F_i 表示为

$$F_i = F_i(\zeta^*) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{e^{(x-\zeta^*)} + 1} \quad (9-16)$$

其中 $\zeta^* = (\zeta/k_b T)$ 是相对于导带边缘降低的化学势, k_b 是 Boltzmann 常数, τ 是弛豫时间, m_x 、 m_y 和 m_z 是有效的质量分量, μ_x 是 x 方向的迁移率, k_e 是电子导热系数。利用式 $Z = S^2 \sigma / (k_e + k_{ph})$, 其中 k_{ph} 是声子导热系数, 因此三维体材料的 ZT 可表示为

$$Z_{3D} T = \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{5F_{3/2}}{3F_{1/2}} - \zeta^* \right) F_{1/2}}{\frac{1}{B} + \frac{7}{2} F_{5/2} - \frac{25F_{3/2}^2}{6F_{1/2}}} \quad (9-17)$$

式中

$$B = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{3/2} (m_x m_y m_z)^{1/2} \frac{k_b^2 T \mu_x}{e k_{ph}} \quad (9-18)$$

图 9.2 所示为各类材料的 Seebeck 系数(S)、电导率(σ)、导热系数(κ)以及 ZT 的理论预测值。由图可以看出,载流子浓度处于中等水平的半导体或半金属最有可能找到适合的热电材料。在 20 世纪 90 年代以前,虽然经过大量的努力,人们还是无法找到 ZT 值超过 1 的热电材料,被认为最好的热电合金 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的 ZT 值在常温下也仅接近于 1。因此这极大限制了人们研发和使用热电材料的兴趣。

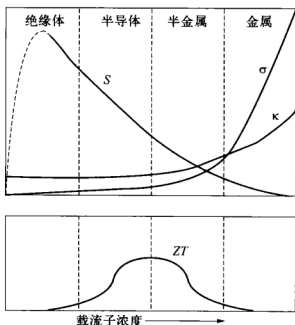


图 9.2 各类材料的 Seebeck 系数、电导率、导热系数以及 ZT 值

9.3.2 尺度效应

低维材料,比如量子阱、超晶格和量子点为对给定材料进行电子和声子性质进行操控提供了新的途径,在量子效应占主导地位区域,可以通过改变尺度来控制电子和声子谱,从而提高 ZT 值。在这一范围,虽然低维材料的原子结构和它的母材料相同,但可以被认为是新材料,在某种程度上,具有不同尺度参数的材料,可以当作新材料来研究其性质。而在量子效应不占主导地位区域,可以利用经典的尺度效应,如界面散射降低材料的声子导热系数,从而提高 ZT 值。实际上,寻找高 ZT 值的低维材料可

等同于合成许多不同的体材料,并获得不同的热电性质。

首先考察超晶格材料的热电性质。在超晶格材料内,电子被限制在二维量子阱内运动,其 S 、 σ 、 k 和 Z 的表达式为

$$\sigma = \frac{1}{2\pi a} \left(\frac{2k_b T}{\hbar^2} \right) (m_x m_y)^{1/2} F_0 e \mu_x \quad (9-19a)$$

$$S = -\frac{k_b}{e} \left(\frac{2F_1}{F_0} - \zeta^* \right) \quad (9-19b)$$

$$k_e = \frac{\tau \hbar^2}{4\pi a} \left(\frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{m_y}{m_x} \right)^{1/2} k_b \left(3F_2 - \frac{4F_1^2}{6F_0} \right) \quad (9-19c)$$

其中 F_i 如式(9-16)定义, a 是量子阱的宽度

$$\zeta^* = \left(\zeta - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_x a^2} \right) / k_b T \quad (9-20)$$

因此,二维量子阱的 ZT 可表示如下

$$Z_{2D} T = \frac{\left(\frac{2F_1}{F_0} - \zeta^* \right)^2 F_0}{\frac{1}{B'} + 3F_2 - \frac{4F_1^2}{F_0}} \quad (9-21)$$

式中

$$B' = \frac{1}{2\pi a} \left(\frac{2k_b T}{\hbar^2} \right) (m_x m_y)^{1/2} \frac{k_b^2 T \mu_x}{e k_{ph}} \quad (9-22)$$

对于二维量子阱材料,式(9-20)中 ζ^* 的表达式和三维材料的情况要相差一项 $(\hbar^2 \pi^2)/(2m_x a^2 k_b T)$, 这是由于量子阱限制造成的。可见对于二维材料,不仅可以通过掺杂,而且可以通过改变层的厚度来改变 ζ^* 值,进而改变 $Z_{2D} T$ 。在三维材料中,提高各向异性晶体 B 值的唯一途径是把电流方向选择为和最大迁移率方向相同。对于二维量子阱,有更多的自由度可供提高 B' 以增大 $Z_{2D} T$ 值。

在实际超晶格中,随着势垒层高度的增加,量子限制作用增强,在垂直于晶轴方向上产生超晶格弥散(能带变平坦),使电子态密度增加。Lin 和 Reinecke^[11] 计算了 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ 超晶格在假设势垒无限高而宽度不为零情况下的 ZT 值,认为具有一定势垒厚度的超晶格的 ZT 值要比假设厚度为零时低。在考虑势垒厚度的情况下,沿

超晶格轴(即外延生长方向)的 ZT 值处于组成超晶格的两种体材料的 ZT 值之间,没有 ZT 值的大幅度增加;在沿垂直于超晶格轴向,理论计算表明,随着阱宽的减少, ZT 值增加得非常快,具体如图 9.3 所示。

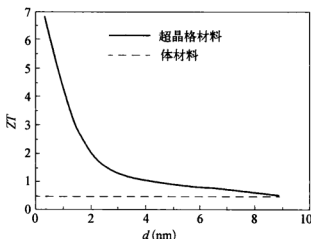


图 9.3 超晶格材料 ZT 值随厚度变化的情况

一维材料在两个方向都受到尺度限制,载流子沿轴向传输,其 ZT 值也可以通过理论进行计算。图 9.4 给出了三维、二维和一维 Bi_2Te_3 材料的 ZT 值计算结果。由图可见,三维材料的 ZT 值不随 d 值的变化而变化;然而随着维度的降低, ZT 值则随着 d 值的降低急剧地增加,并且一维材料的 ZT 值的增加更为剧烈。超过 100 nm,尺度基本不影响 Bi_2Te_3 材料的 ZT 值,说明这时尺度效应已不明显。

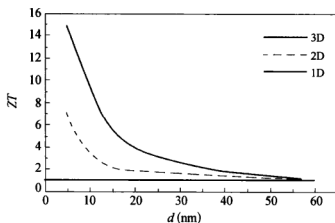


图 9.4 ZT 值随材料维度的变化情况



9.3.3 低维热电材料研发方向

开发低维材料,不仅可以利用量子效应,而且也可以利用经典的尺度效应,通过改变材料的尺度来调控电子和声子的行为,实现提高 ZT 值的目的。研发低维热电材料主要有以下三个方向:一是电子在薄膜面内或纳米线轴向输运的情况;二是电子沿垂直于薄膜平面方向输运的情况;三是关注声子输运。

在第一个研发方向,即通过调控电子带隙研发新型低维热电材料研究领域,首先从模拟单个量子阱开始,但很快转到超晶格材料上。不久人们认识到量子线提供更多的量子限制,因此在热电应用方面量子线应当拥有比量子阱更多的优点,图 9.4 的理论计算结果也说明了这一点。同时,研究者也开始考虑量子点系统在热电应用中的效益。这些研究的核心思想是利用量子尺度效应提高 Fermi 能级的电子状态密度,优化功率因数;同时在没有减小电导率前提下,由于边界效应,降低导热系数,提升热电性能。

在电子沿垂直于薄膜平面方向输运的低维热电材料开发方面,目前主要集中在薄膜和超晶格两类材料。常用的有两种做法:一是利用量子尺度效应,控制电子状态密度;二是通过热电子传输产生能量过滤。对于量子尺度效应并不重要的情况,仍有可能提高 ZT 值,不同材料的结合处能阻可能充当能量过滤器以提高热能转换效率,电子在这类障碍处的传输用热电子理论来解释。

低维结构内的声子输运受到尺度效应的影响,利用这一点可以提升热电材料的 ZT 值。第三、四和五章中我们讨论了低维材料的导热系数。例如实验测量和理论计算均表明,超晶格材料的导热系数远小于体材料相应值;纳米线的导热系数也比相应的体材料的导热系数小。并且大多数情况下,低维材料的导热系数随尺度的减小而降低。从式(9-14)可以看出,在其他参数不变的情况下,降低导热系数,可线性提高 ZT 值。

9.4 低维材料热电性质测量技术

评价热电材料性能的参数为无量纲优值系数 ZT ,根据 ZT 定义式 $ZT = \sigma S^2 T / k$,常规的做法是测量一定温度 T 下热电材料的导热系数 k 、

电导率 σ 和 Seebeck 系数 S , 进而求得 ZT 值。因此, 针对块体材料的 ZT 值的测量并不困难, 在研发热电材料过程中也发展了适用的方法。对于低维材料中纳米复合材料或纳米晶材料, 块体材料的测试技术一般也还适用, 但对于薄膜、超晶格和纳米线热电材料, 块体材料的测试方法就不适用, 需要使用特殊设计的技术, 本节将介绍专门用来测量低维材料热电性质的技术。

9.4.1 扫描热电显微技术

扫描热电显微 (SThEM) 技术可以测量半导体 $p-n$ 结的 S 值, 其空间分辨率达到 2 nm 。图 9.5 表示了利用 SThEM 进行样品测试的装置示意图^[12]。实验在超高真空 ($5 \times 10^{-9}\text{ Pa}$) 下进行, 利用粘接在样品架上的加热丝加热样品, 使之温度比室温升高 $5 \sim 30\text{ K}$, 当处于室温的 STM 探针尖端和被加热的样品进行纳米接触时, 在接触点的样品内将产生温度梯度 (如图 9.5 示), 从而产生与该处 [坐标为 (x, y)] Seebeck 系数 $S(x, y)$ 直接相关的热电势 $V(x, y)$, $V(x, y)$ 可表示为

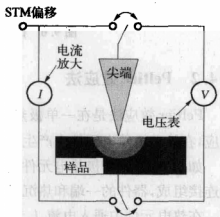


图 9.5 SThEM 测试示意图

$$V(x, y) = S(x, y)(T_c - T_1) \quad (9-23)$$

式中 T_c 和 T_1 分别为接触点和样品背面的温度。

图 9.6 给出的是利用 SThEM 测量得到 GaAs $p-n$ 结附近的热电势, 内插图表示 $p-n$ 结的结构。由图可见, 越接近连接处, 热电势的绝对值增大; 在连接处, 热电势的符号发生变化, 这主要是由于连接处两边的载流子发生了反转。测量值和理论计算结果 (图中实线) 在量级上相当一致。

SThEM 测量的主要优点是空间分辨率高于 2 nm , 可以辨别出微小区域内的热电性质的变化, 如 $p-n$ 结连接处载流子类型的变化引起的热电势符号的突然变化, 可以用 SThEM 精确反映出来。

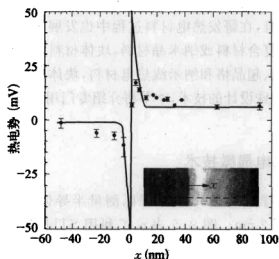


图 9.6 p-n 结附近的热电势

9.4.2 Peltier 效应法

Peltier 效应法是在一单极热电元件中通入一准稳态电流, 因 Peltier 效应, 在该单极热电元件中产生温差, 进而求出热电材料的 ZT 值^[13]。

如图 9.7 示, 单极热电元件由一方形器件和两个用来通入电流的欧姆连接组成, 器件的一端和热沉紧密连接, 以保证和衬底之间良好的热接触。在热电元件中通入电流 I , 产生的总电压 V_T 包括两部分, 即欧姆电压 V_R 和 Peltier 电压 V_P , 在稳态下 $V_T = V_R + V_P$ 。电流断开后, V_R 在介

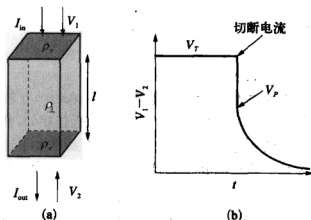


图 9.7 四点法直接测量示意图

(a) 测试连接; (b) 电流切断后的电压衰减情况

电池豫时间内衰减,而 V_P 依据热时间常数衰减。 V_R 的电阻包括方形器件的体电阻和两个接触电阻,即

$$V_R = \rho_{\perp} (l/a)I + 2(\rho_c/a)I \quad (9-24)$$

其中 ρ_{\perp} 为超晶格垂直于面方向的电阻, ρ_c 为两个接触的平均比电阻, l 为器件高度, a 为器件横截面积。 V_P 表示为

$$V_P = (S_{\perp}^2 / k_T) T(l/a)I \quad (9-25)$$

其中 k_T 是总的导热系数。

结合式(9-24)和式(9-25),可以得到器件的优值系数(ZT)_o,即

$$(ZT)_o = V_P/V_R = [(S_{\perp}^2 T)/(k_T \rho_{\perp})][1 + 2(\rho_c/\rho_{\perp} l)]^{-1} \quad (9-26)$$

对于厚的体材料来说, $(\rho_c/\rho_{\perp} l)$ 很小,式(9-26)器件的 ZT 值和材料本身的 ZT 值一致。

一旦测量得到 V_R 和 V_P 随厚度 l 的变化关系,可以分别求出 ρ_{\perp} 和 $(S_{\perp}^2 / k_T)T$,则 ZT 可表示为

$$ZT = \frac{\partial V_P / \partial (Il/a)}{\partial V_R / \partial (Il/a)} \quad (9-27)$$

Venkatasubramanian 等人^[13]用 Peltier 效应法测量了 1 nm/5 nm、1 nm/2 nm、2 nm/4 nm 等多种厚度为几微米的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格的 ZT 值,发现最优的 ZT 值可达 2.4。

9.4.3 悬丝法

悬丝法被用来测量碳纳米管、硅纳米线等一维材料的导热系数,类似的器件可以实现一维热电材料热电性质的测量。图 9.8 给出的是测量 Bi 纳米线热电性质器件的扫描电镜(SEM)图^[14],左右两边各有一个加热器,左边深色加热器温度较高,右边白色加热器温度较低,形成温度梯度;图中总共连接了 11 根 Bi 纳米线,颜色从左到右由深变浅表示温度由高到

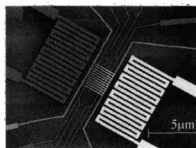


图 9.8 纳米线热电性质测试器件 SEM 图



低。图 9.8 所示的器件实际上是利用四点法来测量电阻,求得温度梯度。与纳米线连接的外面的两个电极用来对纳米线通以电流;里面的两个电极用来测量欧姆电压和热电压。

在加热器中通入电流,纳米线内形成温度梯度,从而产生热电压,该热电压用连接在里面的两个电极的纳伏特计(Keithley 2182,内阻大于 $10\text{ G}\Omega$)测量。首先测得热电压和加热功率的关系,进一步用四点法标定不同加热功率下纳米线内的温差,这样就可以求出待测纳米线的 Seebeck 系数。

悬丝法除了可以得到纳米线的 Seebeck 系数 S 外,很明显通过四点法测量就能直接得到电阻,结合纳米线的尺寸,可以求出电阻率 ρ ,当确定通过纳米线的热流时,亦可方便得到导热系数 k ,实际上 Shi 等人就用该法测定单根碳纳米管的导热系数。可见,通过悬丝法测量,将获得纳米线的 ZT 值。

9.5 薄膜热电材料

薄膜热电材料一方面利用电子的量子效应改变状态密度,另一方面利用声子在界面(薄膜边界和晶粒边界)处的散射降低导热系数。薄膜热电材料是开发最早的一类低维热电材料,主要有超晶格和单层薄膜两类,有不少性能优异的薄膜热电材料已经商品化。薄膜热电材料非常重要的一类是量子点超晶格热电材料。

2001 年美国 Research Triangle Institute 的 Venkatasubramanian 等人在《Nature》上首次报道了采用金属有机物化学气相沉积的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格薄膜材料,可以将 ZT 值提高到 $2.4^{[9]}$,这标志着热电材料

发展的一个里程碑。图 9.9 是间隔厚度为 $1\text{ nm}/5\text{ nm}$ 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格结构的透射电镜(TEM)图^[15]。由图可见,该超晶格结构确实是周期性的,其内最小的重复厚度为 1 nm 。Venkatasubramanian 等人合成了多种不同间隔厚度的 n 型和 p 型超晶格薄膜,并获得最优 ZT 值达 2.4 的材料^[13]。

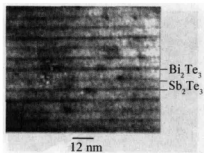


图 9.9 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格结构 TEM 图

制冷机性能因子(COP)是反映制冷

机工作效率的重要参数,图 9.10 比较了传统机械式制冷机和热电制冷机的性能因子。热电体材料制成的元件的制冷功率密度(P_D)很小,约为 $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,不适合大功率电子/微处理器冷却应用,而用超晶格热电材料制成的元件的 P_D 在 353 K 时预计达到 $700 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 298 K 时可达 $585 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由图 9.10 可见,对于小尺度制冷元件,合金热电材料元件和传统机械式制冷的 COP 接近;随热电材料 ZT 值的提高,相应元件的 COP 增大,当 ZT 值接近于 4 时,热电元件和传统机械式制冷的 COP 相当。

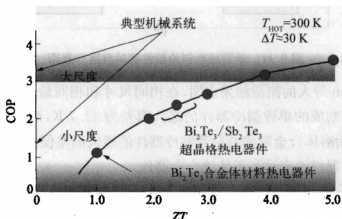


图 9.10 制冷性能因子和 ZT 值的关系图

薄膜热电器件非常适合局部微区的冷却,如微处理器冷却,可以把热电元件直接安装到感兴趣的点上;通以反向电流还可实现点加热。超晶格热电器件除可以满足冷却要求外,其反应非常快,大约比普通热电器件快 23 000 倍,在 $15 \mu\text{s}$ 内可达到稳态,而普通热电器件大约需 0.35 s 。这种快速、高性能的冷却和加热,可以应用于高功率密度和局部微区的热输运,并有望应用于基因/蛋白芯片和光纤开关等应用领域。

2002 年 Herman 等人用分子束外延技术制备得到 $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ 量子点超晶格(QDSL)薄膜,其 ZT 值在 300 K 下可达 2.0 以上^[16]。他们还利用 QDSL 薄膜制成制冷元件,并对其性能进行了测试,图 9.11 是单臂热电制冷器件测试装置示意图。该装置主要组成部分是一热电元件,热电元件的两端装有金属片,冷端通过焊接一根金属线与热沉连接,热端直接与热沉相连,可以看出该装置是一个单臂热电制冷器件,电连接是串联的,而热连接是并联的。

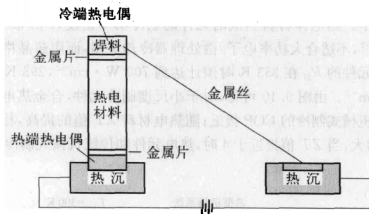


图 9.11 单臂热电制冷器件测试装置示意图

Herman 等人的测量结果表明,在相同尺寸和相同最高温度条件下, QDSL 薄膜制成的单臂制冷器件的最大温差为 43.7 K,而利用 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Se}, \text{Te})_3$ 固溶体合金制成的单臂制冷器件的最大温差仅为 30.8 K,显示 QDSL 薄膜器件效率远高于传统合金器件。

图 9.12 给出的是标准双臂制冷器件(结构见图 9.12 内插图)最大冷却温度和 ZT 值的关系,实验中最高温度均为 300 K, A 指的是相同的 n 型臂和 p 型臂的 QDSL 薄膜器件, B 指的是商业固熔体合金器件, C 指的是单臂 QDSL 薄膜器件, D 指的是单臂固溶体合金器件。对于相同性质材料制成的双臂制冷器件的最大温差约为单臂制冷器件的 2.5 倍,即 $\Delta T_{2\text{-leg}} \approx 2.5 \Delta T_{1\text{-leg}}$ 。双臂 QDSL 薄膜器件的最大温差达到 103 K,其冷却效果远优于传统的合金器件。

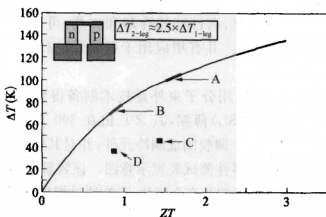


图 9.12 标准双臂制冷器件最大冷却温度

9.6 纳米晶热电材料

虽然有不少性能优异的薄膜热电器件已经商品化,但是薄膜热电材料的应用存在不小的局限性,其原因是制膜过程不仅工艺复杂,成本昂贵,而且在大多数应用场合,需要块体材料。2004 年 Hsu 等人合成了一类复杂的合金材料 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$, 该材料表现出良好的热电性能,在 800 K 时, ZT 值达到 2.1(图 9.14), 因此 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ 合金可望用于余热发电中。如果热源的温度为 900 K, 温差为 500 K, 转换效率将超过 18%。他们分析这种块体热电材料高优值系数的成因在于材料内部形成纳米点和存在组分调制^[17]。

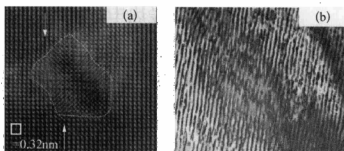


图 9.13 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 样品 TEM 图

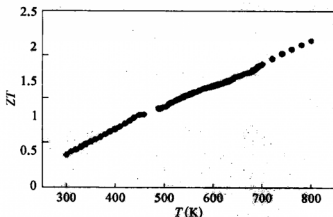


图 9.14 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 合金 ZT 值随温度变化图

图 9.13 所示为 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ 样品的透射电镜(TEM)图,图 9.13 (a)显示,在 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 样品中存在富 Ag-Sb 的纳米尺度区域(纳米点),而纳米点周围结构的组分是贫 Ag-Sb 区,其晶格参数为 0.644 nm,



接近于 PbTe。这种量子纳米点和用分子束外延生长的 PbSe/PbTe 薄膜内发现的量子点^[16]类似。

在 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 晶格内, Pb^{2+} 离子和 Ag^+ 及 Sb^{3+} 离子发生了等电替代, 这种替代不仅造成了结构变形, 而且电子云也发生了变形, 从而很大程度上影响到材料的性质, 例如涉及 Ag^+ 和 Sb^{3+} 离子在结构中是如何分布的, 是均匀的还是不均匀的? 对于 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 合金, Ag^+ 和 Sb^{3+} 离子的浓度较高, 易于形成 Ag/Sb 高浓度区和 Pb 高浓度区产生的组分调制, 高分辨率 TEM 图表明了这种材料结构的不均匀性(图 9.13a)。而对于 $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$ 合金, 由于制备条件的不同, 呈现不同尺度和形状的组分调制(图 9.13b)。

9.7 纳米管/线热电材料

理论预测表明, 与体材料或量子阱(纳米膜或超晶格)相比, 一维量子线具有更优的 ZT 值。在实验研究方面, 合成纳米管/线热电材料是当前低维热电材料研究的热点。特别是 Bi_2Te_3 、Bi 这类本身热电性能很好的材料和碳纳米管等新型材料。

模板法是合成纳米线阵列常用的方法。Sander 等人以多孔阳极氧化铝为模板, 利用电化学沉积方法合成了 Bi_2Te_3 纳米线阵列^[18], 图 9.15 是所合成纳米线的透射电镜(TEM)图, 分图(a)所示是多根纳米线, 分图(b)所示是其中一根纳米线, (b)中内嵌图是选区衍射图。图中纳米线的直径约为 50 nm, 每根纳米线都是致密、连续、且在在长度方向直径均一的。衍射图谱中呈现重叠晶型, 表明在每根纳米线中有多个晶粒, 即这些纳米线是多晶的。

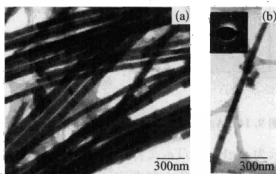


图 9.15 Bi_2Te_3 纳米线 TEM 图

Lin 等人以多孔阳极氧化铝为模板,利用压力铸模法制备出 Bi 和 Bi/Sb 合金纳米线,并研究了所合成纳米线的热电性质,发现直径为 65 nm 的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 纳米线和 Bi 纳米线类似,发生从半金属到半导体的转变,这种转变有利于 ZT 值的提高^[19]。图 9.16 给出的是所合成纳米线的 Seebeck 系数,由图可见,随尺度的减小,纳米线的 Seebeck 系数的绝对值增加;Bi 与 Sb 的合金化非常有助于 Seebeck 系数的提升,特别对于小尺度的纳米线。

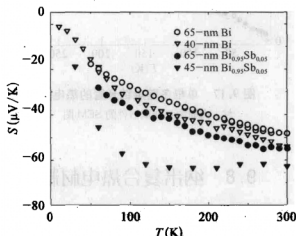


图 9.16 Bi 及 Bi/Sb 合金纳米线的 Seebeck 系数

Boukai 等人^[14]用悬丝法测量了直径分别为 28、40、55 和 72 nm 的单根 Bi 纳米线的热电性质,发现直径为 28、40 和 72 nm 的 Bi 纳米线的 Seebeck 系数为负值,说明这些纳米线内电子的迁移率远高于空穴,并占据主导地位。而直径为 55 nm 的 Bi 纳米线显示正的 Seebeck 系数,说明是 p 型载流子占主导地位的传输,这可能与纳米线内含有少量的杂质有关。

碳纳米管是一种具潜在应用的一维热电材料, Kim 等人^[20]测量了单根多壁碳纳米管的热电势,发现热电势随温度的升高线性增加(图 9.17),在其测试温度范围内,最大达到 $80 \mu\text{V/K}$ 。这种热电势与温度的线性关系是金属型碳纳米管或掺杂半导体型碳纳米管的特征,正的热电势表明 p 型载流子占主导地位。另外, Small 等人发现,通过改变门电压,可以调制单壁碳纳米管的热电势^[21]。室温下大的热电势和热电势可调制使得碳纳米管在合成纳米结构热电材料和纳米复合热电材料方面具应用前景。

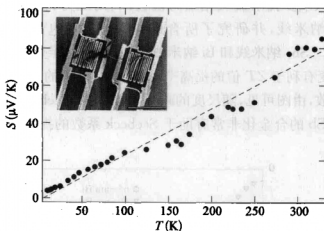


图 9.17 单根多壁碳纳米管的热电势

注：内插图是测试器件的 SEM 图

9.8 纳米复合热电材料

超晶格结构的周期性并不是导热系数降低的唯一机制，声子在超晶格内界面处不断发生散射，使得导热系数降低。美国麻省理工学院 (MIT) 的 Gang Chen 教授提出可以利用纳米复合材料内部存在的大量界面，以有效降低导热系数，从而实现提高 ZT 值的思路^[2]。最近的实验结果表明，锗半导体材料和硅纳米颗粒制成的纳米复合材料，其热电性能优于相应的锗硅合金材料^[22]。含 Bi_2Te_3 纳米管的 Bi_2Te_3 纳米复合材料也得到类似的测试结果^[23]。Kim 等人以 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金为基材，通过外延复合 ErAs 纳米颗粒，所得到的纳米复合材料的优值系数达到 2.0 ^[24]。

根据 ZT 计算式，在制备纳米复合热电材料时，要求作为分散相的无机半导体纳米颗粒必须具备导热系数小、电导率大、Seebeck 系数大等特点；而作为基体的材料则必须具备导热系数小和电导率大等特点。

9.8.1 热电纳米粉末材料

在制备纳米尺度热电材料粉末方面，近几年，研究者进行了大量研究。Wang 等人用溶剂热法合成了 PbTe 纳米盒状 (nanobox) 颗粒^[25]，所合成的 nanobox 的壁厚为 40 nm，为中空单晶结构 (图 9.18a)。Watanabe 用激光烧蚀法合成了 Bi_2Te_3 纳米颗粒^[26]，如果采用大分子量的保护

剂,可有效抑制纳米颗粒的团聚,所合成的 Bi_2Te_3 纳米颗粒的平均粒径为 23.1 和 28.8 nm(图 9.18b)。Garje 利用气溶胶辅助化学气相沉积方法合成了 Sb_2Te_3 纳米片状(nanoplate)颗粒^[27],颗粒为单晶,面方向的尺度为 100~200 nm(图 9.18c)。由纳米颗粒制成的薄膜热电性能的测试结果,显示这些纳米结构具有良好的热电性能。Purkayastha 等人采用回流反应技术,在较低温度、无模板的条件下合成了 Bi_2Te_3 纳米棒^[28],所合成的纳米棒直径范围为 27~80 nm,平均直径为 54 nm,长度范围为 210~520 nm(图 9.18d),测试结果显示,该纳米棒具有大电导率和高 Seebeck 系数^[28]。这些纳米尺度的热电材料粉末具备作为分散相的物化性质。

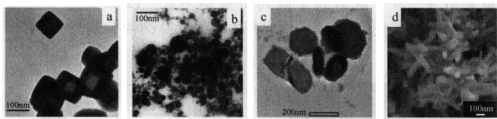


图 9.18 纳米颗粒 TEM 图

9.8.2 复合热电材料

纳米复合材料一般有两种组成方式,一是由纳米颗粒或纳米线分散在基体材料内的复合;另一由两种不同的纳米颗粒复合而成。复合材料内存在大量的界面,很自然声子在其内传输时,会不断发生散射,从而降低导热系数,因此进行纳米复合是提升热电性能的有效方法。在进行纳米复合时,要做到减小导热系数而不影响电导率。如果所加入的惰性颗粒的带隙很宽,电势阻很大,会对电子产生散射,这就不利于提升总体的 ZT 值。因此连续相需要考虑晶格性质非常不同的材料,而电子性质的差别可以忽略不计。通过适当选择电子性质的不匹配,可以使复合材料的电子输运性质保持在和块体材料相当的水平,甚至界面可能成为能量过滤器或能量量子屏障,达到提升电子输运性质的目的。比如 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$ 量子点超晶格的电导率就没有明显降低^[13,16]。

Kim 等人^[24]利用外延生长技术,在 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金内复合入 ErAs 纳米颗粒。纳米颗粒在合金内有两种复合方式,一种是以超晶格的形式复合,即在合金内间隔一段距离生长一层 ErAs 层, ErAs 是以颗粒



状存在,颗粒的大小和层的厚度有关,随层厚的增加颗粒增大。 3ω 方法测量发现,复合材料导热系数随 ErAs 层厚的减小而减小,并远小于 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金材料本身,合金主要会对短波长声子产生散射,而纳米颗粒的加入,使得中长波长声子也发生散射,从而降低复合材料的导热系数。

另一种复合方式是 ErAs 纳米颗粒随机分布在 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金内(图 9.19),这种复合对导热系数的影响可能体现在三个方面:(1) 半金属 ErAs 纳米颗粒有助于增加电子导热的贡献;(2) 电子-声子散射降低声子导热的贡献;(3) 声子散射的作用。实验测试表明,在 800 K 以下,因 ErAs 纳米颗粒加入引起的导热系数的减小非常明显,电子导热的贡献和电子-声子散射的影响均可忽略不计。ErAs 纳米颗粒在 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金内随机分布造成的导热系数的减小要比超晶格复合形式明显。

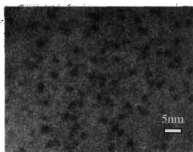


图 9.19 纳米复合热电材料 TEM 图

图中母体是 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金,黑色点状物为随机分布的 ErAs 纳米颗粒

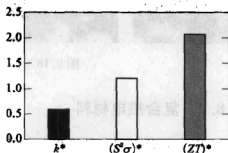


图 9.20 300 K 下纳米复合热电材料的热电性质

图 9.20 给出的是 300 K 下 ErAs 纳米颗粒随机分布在 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金内形成的纳米复合热电材料的热电性质,图中 k^* 、 $(S^2\sigma)^*$ 和 $(ZT)^*$ 分别都是和 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金相应值相比得到的相对值。由于 ErAs 是半金属,ErAs 纳米颗粒加入到 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金内增加电导率的同时,会降低热电势。由图 9.20 可见,复合材料的 $(S^2\sigma)^*$ 仅比合金略大一些,然而导热系数减小接近一倍,因此 ZT 值的增加超过一倍。可见纳米复合有助于对中长波长的声子产生散射,降低导热系数,从而提升 ZT 值。

以多孔材料为母体,在母体的纳米孔道内生成分散相,分散相的尺度为几到几十纳米,这样也可形成热电性能优异的纳米复合材料。图 9.21 给出了纳米复合物热电势随温度变化的情况,图中的纳米复合物分别以

孔径为 9 nm 的 Al_2O_3 和孔径为 15 nm 的 SiO_2 凝胶为母体, Bi 为分散相, 作为比较, 图中同时给出了金属 Bi 和直径为 200 nm 的 Bi 金属线的热电势^[29]。后两者的热电势表现出金属行为; 而纳米复合物的热电势表现出半导体行为, 其热电势比金属 Bi 的相应值大几个数量级, 特别是以纳米孔 Al_2O_3 为母体时。这是由于纳米 Bi 的状态密度为尖峰状, 且其 Fermi 能级接近于能量峰值, 由于量子效应, 热电势产生很大提升。

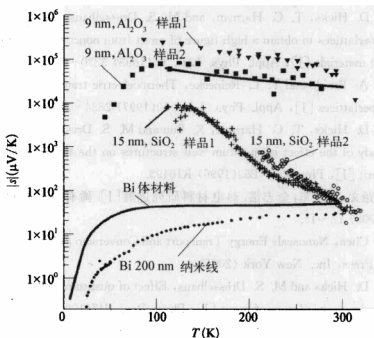


图 9.21 纳米复合物热电势随温度变化图

虽然进行纳米复合看来非常有前景, 但是目前缺乏进行纳米复合材料设计的理论和模型。对纳米复合材料内的电子和声子等热电运输的模拟存在巨大的挑战。首先, 纳米结构内的运输过程是否需要考虑波动效应还存在疑问^[30]; 第二个困难是对分散有纳米颗粒或纳米线的整个复合结构内电子和声子的运输进行有效模拟。纳米颗粒的尺度和位置的分布变化很大, 为准确模拟运输过程, 模拟区域要尽可能大, 最好是和样品大小一样, 这样一个多尺度问题需要大量的内存空间和计算时间。

参考文献

- [1] A. Majumdar, Thermoelectricity in semiconductor nanostructures [J], Science



303(2004) 777 - 778.

- [2] G. Chen, Energy technologies enabled by nanoscale heat transfer effect, in Proceedings of 13th International Heat Transfer [C], Sydney, 2006, KN - 22.
- [3] G. Mzhan, B. Sales, and J. Sharp, Thermoelectric materials; new approaches to an old problem [J], Phys. Today 50(1997) 42 - 47.
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on thermoelectric figure of merit [J], Phys. Rev. B47(1993) 12727.
- [5] L. D. Hicks, T. C. Harman, and M. S. Dresselhaus, Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials [J], Appl. Phys. Lett. 63(1993) 3230 - 3232.
- [6] D. A. Broido and T. L. Reinecke, Thermoelectric transport in quantum well superlattices [J], Appl. Phys. Lett. 70(1997) 2834 - 2836.
- [7] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun and M. S. Dresselhaus, Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J], Phys Rev. B53(1996) R10493.
- [8] 石尧文, 乔冠军, 金志浩. 热电材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 34 (2005) 12~15.
- [9] G. Chen, Nanoscale Energy Transport and Conversion [M], Oxford University Press, Inc. New York (2005).
- [10] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J], Phys. Rev. B47(1993) 12727.
- [11] Chung Lin and J. L. Reinecke, Thermoelectric figure of merit of composite superlattice systems [J], Phys. Rev. B 51(1995) 13244.
- [12] Ho-Ki Lyo, A. A. Khajetoorians, Li Shi, Kevin P. Rajeev J. Ram, Ali Shakkouri, and C. K. Shih, Profiling the thermoelectric power of semiconductor junctions with nanometer resolution [J], Science 303(2004) 816 - 818.
- [13] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit [J], Nature 413(2001) 597 - 602.
- [14] Akram Boukai, Ke Xu, and James R. Heath, Size-dependent transport and thermoelectric properties of individual polycrystalline bismuth nanowires [J], Adv. Mater. 18(2006) 864 - 869.
- [15] Rama Venkatasubramanian, Thomas Colpitts, Brooks O'Quinn, Sandra Liu, Nadia El-Masry, and Michael Lamvik, Low-temperature organometallic epitaxy and its application to superlattice structures in thermoelectrics [J], Applied Physics Letters 75(1999) 1104 - 1106.

- [16] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices [J], *Science* 297 (2002) 2229-2232.
- [17] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, Ctirad Uher, Tim Hogan, E. K. Polychroniadis, Mercouri G. Kanatzidis, Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit [J], *Science* 303(2004) 818-821.
- [18] M. S. Sander, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates [J], *Chem. Mater.* 15(2003) 335-339.
- [19] Yu-Ming Lin, O. Rabin, S. B. Cronin, Jackie Y. Ying, and M. S. Dresselhaus, Semimetal-semiconductor transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy nanowires and their thermoelectric properties [J], *Appl. Phys. Lett.* 81(2002) 2403-2405.
- [20] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes [J], *Physical Review Letters* 87(2001) 215502.
- [21] Joshua P. Small, Kerstin M Perez, and Philip Kim, Modulation of thermoelectric power of individual carbon nanotube [J], *Physical Review Letters* 91 (2003) 256801.
- [22] Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Ming Y. Tang, Ronggui Yang, Hohyun Lee, Dezhi Wang, Zhifeng Ren, Jean-Pierre Fleurial, and Pawan Gogna, New directions for low-dimensional thermoelectric materials [J], *Adv. Mater.* 19 (2007) 1043-1053.
- [23] X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, and X. B. Zhang, Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites [J], *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 062111.
- [24] Woochul Kim, Joshua Zide, Arthur Gossard, Dmitri Klenov, Susanne Stemmer, Ali Shakouri, and Arun Majumdar, Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors [J], *Phys. Rev. Lett.* 96(2006) 045901.
- [25] Wenzhong Wang, Bed Poudel, Dezhi Wang, and Zhifeng Ren, Synthesis of PbTe nanoboxes using a solvothermal techniques [J], *Adv. Mater.* 17(2005) 2110-2114.
- [26] Norihisa Watanabe, Jun Kawamata, and Naoki Toshima, Preparation of protected nanoparticles of bismuth telluride by laser ablation in solution [J],



- Chemistry Letters 33(2004) 1368 - 1369.
- [27] Shivram S. Garje, Dana J. Eisler, Jamie S. Ritch, Mohammad Afzaal, Paul O'Brien, and Tristram Chivers, A new route to antimony telluride nanoplates from a single-source precursor [J], J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3120 - 3121.
- [28] Arup Purkayastha, Fabio Lupo, Seongyul Kim, Theodorian Borca-Tasciuc, and Ganapathiraman Ramanath, Low-temperature, template-free synthesis of single-crystal bismuth telluride nanorods [J], Adv. Mater. 18 (2006) 496 - 500.
- [29] Joseph P. Heremans, Christopher M. Thrush, Donald T. Morelli, and Ming-Cheng Wu, Thermoelectric power of bismuth nanocomposites [J], Phys. Rev. Lett. 88(2002) 216801.
- [30] G. Chen, D. Borca-Tasciuc, and R. G. Yang, Nanoscale Heat Transfer, in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology [M], eds. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers 7(2004) 429 - 459.

第10章

低维材料热物性的分子动力学模拟方法

10.1 概 述

低维材料由于本身结构和尺度特点,使其热物理性质和热物理行为有别于普通的体材料。这时建立在宏观经验上的唯象模型不再适用,传统的分析方法受到极大的挑战。虽然在某些特殊情况下,对一些传统的热物理理论及其相应的基本方程和界面条件作适度的修正后,也可达到分析低维材料热物理问题的目的,但是定量的结果往往需要通过实验测量拟合得到。

前文关于低维材料内能量存贮、能量传输以及相关性质都是从整个系统的统计行为出发,考虑波矢和频率间的散射。在这个过程中忽略了单个粒子(电子和原子)运动的历史,而只是关注集总行为(collective modal)。随着计算技术的发展,目前可以在计算中实现对单个粒子运动轨迹的跟踪。通过对材料系统中所有粒子运动轨迹的模拟,人们可以估计材料宏观性质或考察真实空间中的微观过程。当这些粒子是原子或分子时,这种模拟就称为分子动力学模拟(molecular dynamics simulation)。

经典分子动力学模拟的两个最根本出发点是:(1) 牛顿运动定律;(2) 原子间的力(势能)的经验关系式。根据运动方程,对系统内的所有粒子建立微分关系式,这些关系式又通过原子间相互作用势耦合在一起。结合适当的初始条件和边界条件,可以进行数值模拟计算。量子分子动力学模拟和经典分子动力学模拟的不同点在于所采用的基本方程是时间依赖型的 Schrödinger 方程。Schrödinger 方程的求解需要占用大量的计算时间,目前对由大量粒子组成的系统进行量子动力学模拟尚无可能。因此在实际处理中,人们往往采用把量子分子动力学模拟和经典分子动力学模拟相结合的方法,并进行合理的近似。微电子微机械的迅猛发展,



对低维材料的性能参数的需求越来越迫切,但是精确测量低维材料的性能不仅十分困难,而且成本极其高昂,因此分子动力学模拟在预测低维材料的性能参数领域发挥越来越重要的作用。

10.2 分子动力学方法

10.2.1 运动方程

实现分子模拟的技术步骤非常直观,它是对结构空间中一组符合特定作用规律的模型分子进行采样,如果采样是确定的,就称为经典分子动力学方法^[1]。分子动力学计算是按照原子或分子系统的时间演化进行的。对于一个有 N 个粒子构成的系统,其中第 i 个粒子的运动轨迹可以用如下运动方程来表示

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{F}_{i,j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (10-1)$$

式中 m_i 是第 i 个粒子的质量, $\mathbf{F}_{i,j}$ 是第 j 个粒子作用在第 i 个粒子上的力。右边求和代表系统内所有粒子作用在第 i 个粒子上的合力。在直角坐标系中,位置矢量共有三个互相垂直的分量,因此上式代表 $3N$ 个方程。

10.2.2 作用势

正确选择原子间作用势是保证分子动力学模拟结果真实准确的至关重要的步骤^[2]。因为即便是所有的数值模拟及其后续进行的分析完美无缺,不正确的作用势只能得到不真实的模拟结果。这一点很容易理解,因为如果用来描述系统的物理模型不真实,根据这一模型描画的物理图像当然只能是不真实的。

但是,目前尚无可以准确而且严格描述原子或分子间作用势的方法。直接量子分子动力学、电子量子动力学或经典分子动力学理论上是一个可能的解决方法,但是由于计算能力的限制,这些方法仅能计算总粒子数不到 100 的系统,大多数经典的分子动力学方法均采用经验或半经验的作用势来描述原子间的相互作用。这些作用势是建立在各种各样原子间作用力的基础上,一般模型中包含几个未知的系数,这些系数需要把分子动力学模拟的结果和实验测试得到的物理量进行拟合而求得。这些物理

量如点阵常数、熔点、弹性模量等。

对于同一种材料系统,可能有许多不同的作用势经验式。目前经分子动力学模拟和实验结果对照,发现一些作用势经验式能够较好地描述材料系统内原子间的相互作用,例如,Stillinger-Weber 作用势已被研究者证实对硅这类结构简单的材料是一种很好的描述。下面就目前常用的作用势进行介绍。

10.2.2.1 Lennard-Jones 作用势

Lennard-Jones(LJ)作用势是最为著名的作用势,常被用来描述气体、液体分子间的相互作用,也可作为某些简单固体材料体系原子或分子间的作用势,LJ 作用势可表达为

$$u = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10-2)$$

式中 r_{ij} 指第 i 个原子和第 j 个原子间的距离, ϵ 是能量参数, σ 是长度参数。上式右边第一项表示因原子内层电子或离子重叠而产生的非常强的排斥力,第二项代表偶极子间的静电吸引力^[1]。

10.2.2.2 Stillinger-Weber 作用势

Stillinger 和 Weber 把作用势函数分解成单体项、双体项、三体项、 \cdots 、 N 体项,具体表达式如下

$$\begin{aligned} U(1, 2, \cdots) = & \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \\ & + \cdots u_N(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \cdots, \mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (10-3)$$

式中 \mathbf{r}_i 是第 i 个粒子的位置矢量。单体项一般指外来作用力引起的势能,如壁面或外加电场。在大多数情况下,没有单体项。

半导体硅材料广泛应用于微电子行业,其 Stillinger-Weber 作用势含有一个双体项和一个三体项,具体表达式如下

$$U = u_2 + u_3 \quad (10-4)$$

$$u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \epsilon A_{rw} \left[B_{rw} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^4 - 1 \right] \exp \left[\left(\frac{r_{ij} - a}{\sigma} \right)^{-1} \right] \quad (10-5)$$

$$u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \epsilon [h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk})]$$

$$+h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj})] \quad (10-6)$$

式中 r_{ij} 指第 i 个原子和第 j 个原子间的距离, θ_{jik} 表示 r_{ij} 和 r_{ik} 间的夹角^[2]。表 10-1 给出了硅晶体材料 Stillinger-Weber 作用势表达式内各个系数的值, 其中能量 ϵ 和距离 σ 根据 0 K 条件下硅的原子能和点阵空间推导得到的, 其他参数是通过对接点和液体结构模拟结果和实验结果进行拟合得到。

表 10-1 硅材料 Stillinger-Weber 作用势表达式内系数值

$\epsilon = 3.4723 \times 10^{-19} \text{ J}$	$\sigma = 0.20951 \text{ nm}$	$A_{rw} = 7.049556277$	
$B_{rw} = 0.6022245584$	$a = 1.80\sigma$	$b = 21.0$	$c = 1.20$

10.2.2.3 Tersoff 作用势

Stillinger-Weber 作用势已被证实可以用来描述规则的硅晶体内原子间的作用势。但是对于非规则的硅材料, Stillinger-Weber 作用势就不能定性描述其内部原子间的相互作用。在这种情况下, 需要采用其他的近似表达式, 下面介绍 Tersoff 作用势^[2], 具体表达式如下:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N u_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N f_c [\alpha_{ij} f_R(r_{ij}) - \beta_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (10-7)$$

式中

$$f_R(r) = A_i \exp(-u_1 r) \quad (10-8a)$$

$$f_A(r) = B_i \exp(-u_2 r) \quad (10-8b)$$

f_c 为截止函数, 具体表达式为

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R_t - D_t \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{(r - R_t)}{D_t} \right], & R_t - D_t < r < R_t + D_t \\ 0, & r > R_t + D_t \end{cases} \quad (10-9)$$

Tersoff 作用势最大的特点是考虑键级

$$\alpha_{ij} = \sqrt[2n]{(1 + a_i^n \eta_{ij}^n)^{-1}} \quad (10-10a)$$

$$\beta_{ij} = \sqrt[2n]{(1 + b_i^n \xi_{ij}^n)^{-1}} \quad (10-10b)$$

其中

$$\eta_{ij} = \sum_{k=1, k \neq i, j}^N f_c(r_{ik}) \exp[v_3^3(r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (10-11a)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1, k \neq i, j}^N f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[v_3^3(r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (10-11b)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c_t^2}{d_t^2} - \frac{c_t^2}{d_t^2 + (l_t - \cos \theta)} \quad (10-11c)$$

上述各表达式内参数的确定是一个复杂的过程,表 10-2 列出了一组适用于计算硅材料的参数的推荐值。

表 10-2 硅材料 Tersoff 作用势中参数的推荐值

$A_t = 3\,264.7 \text{ eV}$	$B_t = 95.373 \text{ eV}$	$v_1 = 0.323\,94 \text{ nm}^{-1}$
$v_2 = v_3 = 0.132\,58 \text{ nm}^{-1}$	$a_t = 0$	$b_t = 0.336\,75$
$c_t = 4.838\,1$	$d_t = 2.041\,7$	$n_t = 22.956$
$l_t = 0$	$R_t = 0.3 \text{ nm}^{-1}$	$D_t = 0.02 \text{ nm}^{-1}$

10.2.2.4 镶嵌原子模型

前面讨论的三种作用势主要应用于共价键系统,对于金属材料,一般采用镶嵌原子模型来构建作用势,该模型的基本假设是:可以通过单个原子对电子密度贡献的线性叠加来合理估计金属材料内总的电子密度。每个原子周围的电子密度来自两个方面:(1)该原子对电子密度的贡献;(2)周围所有原子与该原子相互作用而引起的对电子密度的贡献。后者随位置的变化很小,可以假定为常数。整个金属材料系统可以看作一个个金属原子镶嵌在“电子海”里。因此单个原子的势能也分为两部分,一是该原子的电子能量;二是背景电子贡献的能量。而且,还应该考虑由于原子核—核重叠引起的静电排斥能^[2]。实际上,不同材料,由于所含原子及其排列方式都有很大不同,具体势能的表达式也将不一样。通过以上假定,金属材料内部总能的表达式为

$$U = \sum_{i=1}^N u_i[\rho(\mathbf{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (10-12a)$$

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \sum \rho_a(\mathbf{r}_{ij}) \quad (10-12b)$$



10.2.2.5 氢键作用势

对于像水这样的极性液体,由于水分子内的电荷分布不平衡,使得水分子间产生氢键,因此在构建作用势模型时,需要考虑氢键的影响。

$$u_2(r_{ij}) = 4\epsilon_{OO} \left[\left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon R_{ij}} \quad (10-13)$$

其中 ϵ_{OO} 和 σ_{OO} 是氧原子的 Lennard-Jones 作用势的参数, Q_i 和 Q_j 是水分子中每个原子的有效电荷, R_{ij} 是有效距离, ϵ 为水的介电常数^[2]。在某些水的作用势经验模型中,电荷位于原子的位置,比如 SPC 模型;在另外一些模型中,电荷位于某个假想的位置,如 TIP4P 模型和 ST2 模型。表 10-3 给出了水分子作用势在不同模型中参数的推荐值。

表 10-3 水分子作用势中参数的推荐值

参 数	ST2	SPC/E	TIP4P
r_{OH} (nm)	0.100	0.100	0.095 72
键角($^{\circ}$)	109.47	109.47	104.52
σ_{OO} (nm)	0.310	0.316 6	0.315 4
ϵ_{OO} (10^{-21} J)	0.526 05	1.079 7	1.077 2
r_{OM} (nm)	0.08	0	0.015
Q_H (e)	0.235 7	0.423 8	0.52
Q_M (e)	-0.235 7	-0.847 6	-1.04

10.2.3 运动方程的求解

建立运动方程和原子间作用势之后,下一步就是根据适当的初始条件和边界条件进行积分,以模拟粒子真实的运动轨迹,进而分析系统的宏观性质。牛顿运动方程是时间二阶微分方程,而且由于原子间存在的相互作用力为非线性的,因此整个方程是非线性的。计算中经常采用显式格式积分,即利用前面时间步估计的作用势。在一个典型的分子动力学模拟计算中,估计原子间作用力需要花费大部分的计算时间。因此,最好设计一个最小化的作用力的算法。显式格式是条件稳定的,而且要做到

稳定往往要求很小的时间步长,因为作用力这一项是非线性的,所以无法得到模拟稳定的简单法则。

在计算中要注意两个问题,一是时间步长的选取;二是积分的准确性。下面简单介绍常用的几种积分算法:一是 Verlet 算法;二是蛙跳算法;三是尝试-修正法。Verlet 算法和蛙跳算法都是基于粒子位置变量 $\mathbf{r}_i(t)$ 的 Taylor 展开式。采用等时间步长 Δt ,因为牛顿运动方程是时间二阶微分方程,所以需要考虑三个时刻,利用相邻两个时刻分子的坐标来产生下一个时刻的分子位置,取第 i 个分子 $t - \Delta t$, t , $t + \Delta t$ 时位置矢量分析,根据 Taylor 展开式,可以得到

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\partial \mathbf{r}_i(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^3) \quad (10-14a)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{\partial \mathbf{r}_i(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2} - O(\Delta t^3) \quad (10-14b)$$

式中 $O(\Delta t^3)$ 表示 Δt 的高于三阶的级数,上面两式都精确到 Δt^2 。把两式相加,得到

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (10-15)$$

式(10-15)可以精确到 Δt^3 ,比式(10-14a)和式(10-14b)都更精确,而且在较大时间步长时也能稳定,因此式(10-15)得到更多的应用。把上式左边第二项移到右边,得到

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (10-16)$$

上式就是位置的 Verlet 格式。把运动方程代入,就可得到

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \left(\frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \right) \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (10-17)$$



m_i 为第 i 个粒子的质量, F_i 为作用在其上的合力, F_i 可以由作用势的梯度表示为

$$F_i = \nabla u \quad (10-18)$$

根据上式,通过时间推进计算,可以模拟粒子在某一时刻的位置矢量。当 Δt 取得足够小时,可以假定粒子以一个定常或平均的速度在该段时间内运动,因此可以根据粒子的位置矢量来计算 Δt 时间内的平均速度,即

$$v_i(t + \Delta t/2) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (10-19a)$$

$$v_i(t - \Delta t/2) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (10-19b)$$

把两式相加,得到

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (10-20)$$

这一速度计算式使用了两个时间步长,常用的速度计算式也可以仅用一个时间步长,但一般只能精确到零阶,而式(10-20)则可精确到一阶,因此通常采用式(10-20)来计算速度。式(10-20)就是速度的 Verlet 蛙跳格式,这是一种稳定性和适应性都很好的格式^[3]。

采用以上方程,分子轨迹可以在一系列连续时间步长下得到,从而可进一步利用统计力学表达式来求出物理及热力学性质。分子动力学计算格式还有多种变形^[1], Satoh^[4]就各种分子动力学格式的稳定性所作的对比研究表明,最优越的格式是 Verlet 格式,之后依次是蛙跳格式、Beeman 格式等。

10.2.4 平衡分子动力学

通过模拟系统的平衡态求得输运量的方法称为平衡动力学(EMD)方法。Kubo 的线性响应理论为将导热系数表示成可直接模拟的信息提供了必要的理论框架^[5]。在线性响应范围内,Green-Kubo 关系式或与其等价的 Einstein 关系式都给出,导热系数可由微观热流的时间相关得到^[6]

$$k = \frac{V}{3k_b T^2} \int_0^\infty \langle J_Q(t) \cdot J_Q(0) \rangle dt \quad (10-21)$$

式中 k_b 为 Boltzmann 常数

$$J_Q(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i v_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} (f_{ij} \cdot v_i) \right]; \quad (10-22a)$$

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j u_{ij}; \quad (10-22b)$$

u_{ij} 为双体作用势。

平衡分子动力学方法一般用于正则和微正则系综,并且上述热流表达式(10-22a)仅适用于双体作用势,在这方面做得比较多的是以 S. Volz、J. B. Saulnier 和 M. Lallemand^[7~9]为代表的法国科学家,他们用平衡分子动力学方法研究作用势满足 Lennard-Jones 关系的晶体中的瞬态热传导,计算了几种重要的特征弛豫时间,并在固体氩中检验 Fourier 定律。Volz 和 Chen^[10]采用平衡分子动力学方法计算了单晶硅纳米线的导热系数,并考察了纳米线横截面大小对于导热系数的影响。同样采用该方法,通过修正计算域有限尺寸所产生的声子频率截断和周期性边界条件所导致的关联假象,Volz 和 Chen 还计算了大体积单晶硅的导热系数^[11]。

10.2.5 非平衡分子动力学

现实中更多需要考虑导热系数的情况是系统中存在梯度,并有不可逆热流发生,在这种情况下平衡分子动力学方法不再适用。这时需采用非平衡分子动力学(NEMD)方法模拟不可逆非平衡过程,非平衡分子动力学方法的核心算法是对系统施加扰动,建立非平衡热输运过程的模型,通过直接模拟非平衡导热,得到系统的导热系数,根据系统在空间上的均匀性和边界条件,非平衡分子动力学方法还可分为各向同性和各向异性两种模式。

Evans^[12]发展了一种与周期性边界条件相容的各向同性非平衡分子动力学算法。在表征平衡系统的正则 Hamilton 描述中加入依赖于时间的扰动项,同时保证系统的动量恒定,由此基于推广的线性响应理论,可在外加大扰动情况下考察系统的非平衡响应,计算系统的导热系数。这种方案的特点在于全面修正运动过程,而系统中并未实现非平衡的热流或温度分布。

另一类各向同性非平衡分子动力学方案中,具有周期性边界条件的



元系统中有非平衡热流发生,在计算获得温度分布和热流后,即可由 Fourier 定律计算系统的导热系数^[13]。在这种方案中,既可以给定系统冷端和热端的温度,也可以给定热流后,再计算温度梯度,由于计算热流更难收敛,目前大多数算法中一般都先设定热流值,再统计温度分布。

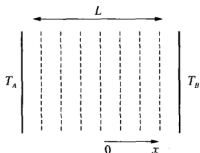


图 10.1 各向异性平衡分子动力学方案中的边界设置图

Ciccotti 等^[14]等较早提出各向异性平衡分子动力学方案来模拟边界非周期性和空间各向异性的系统中的稳态导热。具体做法是在分子动力学的计算机模拟中引入随机性边界条件,假设系统处于两面不同温度的边界之间(如图 10.1 所示),因温度差产生热流梯度,进而可以研究热输运现象。相应动量方程变为

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i}^1, N \nabla u + \mathbf{f}_w(\mathbf{r}_i), (1, 2, \dots, N) \quad (10-23)$$

式中 \mathbf{f}_w 是当粒子打在边界上时受到的随机作用力。反射粒子的速度由恒温边界的温度确定。

同时, Hoover 等人^[15]也发展了一种各向异性非平衡动力学方案,尽管假设系统位于两面不同温度的壁面之间,但其做法是在动量方程中引入速度阻尼项。Maiti 等人^[16]还发展了 Hoover 的这种方法,计算了硅晶体中由晶粒边界引起的 Kapitza 热阻,评估了非平衡动力学模拟中实现局域热平衡的条件,并证明 Fourier 定律在极大温度梯度(约 10 K/nm)下仍然成立。

另外, Kotake^[17]发展了各向异性非平衡动力学算法。他们采用二维模型,在两端构造加热层和冷却层,产生不可逆热流。系统在热流方向均匀分层,采用镜面(绝热)边界条件。通过在加热层加入热量,在冷却层析出热量来保证系统能量守恒。运用该算法通过统计各层的局域温度分布,进而得到系统的稳态导热性质。

需要提出的是,在各向异性非平衡算法中,恒温边界通过系统的热流与温度分布都可以直接获得,然后,由 Fourier 定律或动力学理论求得导热系数。由于系统中存在温度梯度,最终得到的是对应于整个系统的统计平均导热系数。

虽然目前计算机的运算能力已大大提升,但是通过分子动力学方法计算需要极大的容量和极快的速度,因此至今分子动力学方法能模拟的分子数仍非常有限,如只能模拟厚度为 $2\sim 40\text{ nm}$ 的薄膜。而研究报道的这种尺度范围薄膜热物性实验测试结果非常有限,难以通过实验来直接检验分子动力学模型的正确与否。比较常见的做法是,将分子动力学方法计算结果和 Boltzmann 方程计算结果进行比较,或与宏观大物体的参数对照,定性分析其计算结果。

10.3 量子分子动力学

光学技术的进步,如激光加工、材料制造中的激光控制及激光冷却的进展,使得有必要分析和考虑带电粒子与光电场之间的相互作用中的非平衡现象,这些相互作用产生的光热转化往往表现出量子效应。为了模拟这种光热转化过程,Shibahara 和 Kotake^[18,19]采用了一种称为量子分子动力学的模拟方案。图 10.2 表示了金属双原子系统在光辐照下离子、电子、光子相互作用的过程。假设原子系统简单地由离子及电子组成,而离子是一个含一定数量电离能的封闭壳,粒子的动能可以通过分子动力学方法预测出,而电子的波函数则由时间依赖型的薛定谔方程求得,这种简化方法通常称为玻恩-奥本海默近似。光在本质上是一个电磁场,光子能量及光(或激光)的能量密度分别与光电场的频率及幅度相关。光电场涉及离子的牛顿运动方程和电子的薛定谔方程中的作用势。利用这一量子分子动力学方法,可以定性研究光辐照与动能改变及原子分裂之间的关系,从而较好地理解光与物质之间的相互作用的基本机制^[1]。

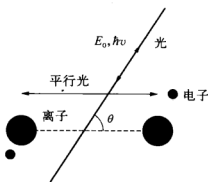


图 10.2 离子、电子及光辐照示意图

在一个由电子、离子及原子组成的系统中,电子状态由量子力学处理,因为光的吸收意味着系统量子数的变化,当光或激光输出足够强时,电子和原子就有机会从原子或分子中脱离出来。系统电子态的波函数可以通过时间依赖型的薛定谔方程计算得到。然而,在这些系统中,对光作用做完全的量子力学处理即使采用大型计算机也显困难,因而不能得到



有意义的瞬态薛定谔方程的解。在热能水平,分子间的量子态可以看作是连续的,因此离子运动可以用经典分子动力学求解。在考察光热作用机制时,假设与光发生相互作用的物质原子系统仅由价电子和离子(由原子核和束缚电子组成)组成,这样价电子的量子态就可以由时间依赖型的薛定谔方程求得,而原子的运动由分子动力学求得。

对于一个由 n 个离子(i)及电子(e)组成的系统,在光辐照下,该系统的时间依赖型 Schrödinger 方程可写作

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi = (-K + U + U_{light})\Psi \quad (10-24)$$

H 为 Hamiltonian 算子,可写作

$$H = -K_n - K_e + U_{n-n} + U_{n-e} + U_{e-e} + U_{light-n} + U_{light-e} \quad (10-25)$$

这里, H , K 及 U 分别为 Hamiltonian 算子、动能算子 $[(-\hbar^2/2m)\nabla^2]$ 及势能。根据运动特征时间不同,系统波函数 Ψ 可分解为价电子部分 Ψ^e 和离子部分 Ψ^i 。

对于离子部分,只要波函数 Ψ^i 的分部完全忽略,则可得到牛顿运动方程:

$$m^i \frac{d^2 r^i}{dt^2} = \nabla \{ \langle U_{i-e} \rangle_e + U_{i-i} + \langle U_{light} \rangle_e \} \quad (10-26)$$

其中 $\langle U \rangle_e \equiv \langle \Psi^e | U | \Psi^e \rangle$, U_{i-e} 和 U_{i-i} 为离子与电子和离子间的势能。

对于价电子的波函数 Ψ^e ,可建立时间依赖型的薛定谔方程如下:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^e = (-K_e + U_{i-e} + U_{e-e} + U_{light})\Psi^e \quad (10-27)$$

其中 U_{e-e} 为电子间的势能。

量子分子动力学的模拟过程,就是求解方程(10-26)和(10-27)。计算中一般忽略光的磁场效应,用量子力学描述光的作用势,将离子中电子随价电子分布而改变的物理问题简化为随电子分布改变的势函数。动能项的空间传播用快速 Fourier 变换处理,式(10-26)用中心差分方法积分。

Kotake 等人利用量子分子动力学方法研究了金属多原子系统^[19],发现在红外光照射下,因光照产生的原子节具有平行的运动速度;在能量和

电子能级相当的光的照射下,原子倾向于形成孤立原子,而且其运动方向相对于光照方向也是随机的。可见,光照能量不同,光热吸收转换的机制不同。在红外光照射下,光通过一个有效的偶极子脉动与原子系统发生作用;在能量和电子能级相当的光的照射下,光通过电子激发,改变离子能级,与原子系统发生作用。

量子分子动力学方法是为解决光热转化机制而建立的,相关研究中用到的方法可适用于从红外到可见光波长范围内的光辐照,而且能观察到不同光照下,系统动能分布的不同,原子的形变也不同。将量子分子动力学运用于热科学领域,是一次大胆并且成功的尝试,将对微尺度传热的理论研究,扩展到辐射领域,而不是仅仅限于热传导。

10.4 分子动力学方法在低维材料热物性分析中的应用示例

由于试验技术的限制,目前通过实验方法直接测量低维材料的热物性仍存在着非常大的困难。第二、三章中介绍了通过 Boltzmann 方程的求解可以预测纳米结构的导热系数等热物性,然而方程中的一些参数还需要根据实验数据确定。对于一个新的材料或纳米结构,有关实验数据极其缺乏。所以人们需要探索其他的方法,避免实验和 Boltzmann 方程方法所面临的困难。随着计算机技术的发展,分子动力学模拟方法在低维材料热物性分析中发挥越来越重要的作用。本节将在前面对经典分子动力学和量子分子动力学论述的基础上,介绍分子动力学模拟方法在计算低维材料,如碳纳米管、硅纳米线等低维材料热物性方面的应用及相关结果。

10.4.1 碳纳米管的导热系数

金刚石单晶由 sp^3 键合在一起,其内声波传播速度很大,是自然界最好的热导体。碳纳米管(CNT)内的结合键是比 sp^3 键更强的 sp^2 键,而且其结构是由直径只有几纳米的原子级完美的石墨圆柱组成,该系统非常坚硬,无原子缺陷,因此,孤立碳纳米管具有非常好的导热能力。

由于碳纳米管很细,直接测量其物理性质仍存在巨大的挑战,少量的测量由于实验条件影响,无法准确反映其性能,而分子动力学模拟恰恰是预测这类小尺度、无缺陷体系物理性质的有效工具。

Berber 等人^[20]利用平衡分子动力学方法计算了单壁碳纳米管的导



热系数 k 。 k 用 Green-Kubo 方程表示为

$$k = \frac{V}{3k_b T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (10-28)$$

其中 k_b 是 Boltzmann 常数, V 是体积, T 是样品温度, $\langle \rangle$ 表示系综平均, $\mathbf{J}(t)$ 是热流矢量。 $\mathbf{J}(t)$ 可表示为

$$\mathbf{J}(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i \Delta e_i = \sum_i \mathbf{v}_i \Delta e_i - \sum_{ij} \mathbf{r}_{ij} (f_{ij} \cdot \mathbf{v}_i) \quad (10-29)$$

其中 $\Delta e_i = e_i - \langle e \rangle$ 是第 i 个原子相对于其系综平均能量的过盈能量。假设总势能 U 可以表示为原子键能 u_i 的总和, 即 $U = \sum_i u_i$, 这时 $f_{ij} = -\nabla u_{ij}$ 。

对于碳纳米管或单层石墨, 为把所计算的导热系数从一个系统转化到一个材料, 在计算体积时, 往往采用系统空间堆积的方法。

常规的过程是, 一旦得到 $\mathbf{J}(t)$, 就可以根据 (10-28) 计算出导热系数。但是, 这种处理方法得到的结果对初始条件非常敏感, 因此模拟中需要采用很大的系综, 需要更长的积分时间间隔, 自相关函数收敛变慢, 这造成了计算量非常大。

一种有效的处理方法是把非平衡分子动力学模拟和 Green-Kubo 方程结合起来, 这样, 沿轴向 (z 轴) 的导热系数可表示为

$$k = \lim_{F_e \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{J}_z(\mathbf{F}_e, t) \rangle}{F_e T V} \quad (10-30)$$

其中, $\mathbf{J}_z(\mathbf{F}_e, t)$ 是特定时间热流矢量的 z 方向分量, \mathbf{F}_e 是假想的施加在单个原子上的“热力”, 而附加的力 $\Delta \mathbf{F}_i$ 可表示为

$$\Delta \mathbf{F}_i = \Delta e_i \mathbf{F}_e - \sum_{j(i \neq j)} f_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_e) + \frac{1}{N} \sum_j \sum_{k(k \neq j)} f_{jk} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{F}_e) - N_s \mathbf{p}_i \quad (10-31)$$

其中 N_s 是与第 i 个原子相关的 Nose-Hoover 等温系数。式 (10-31) 中作用在 N 原子系统的净作用力为零。

Berber 等人计算的是孤立的 (10, 10) 型碳纳米管轴向的导热系数, 每个单元内含 400 个原子, 采用周期边界条件, 时间步长 5.0×10^{-16} s, 每次运行 50 000 个时间步长。所计算得到的 CNT 导热系数 k 示于图

10.3。与动力学预计相同, k 与比热容 c 和声子平均自由程 Λ 成正比。在低温下, Λ 接近于常数, k 随温度变化的趋势与比热容相同; 在高温下, 比热容接近于常数, 而声子由于散射作用, 平均自由程减小, 使得 k 降低。在 100 K 时, CNT 导热系数达到最大值, 约为 $37\,000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在室温下, k 值为 $6\,600\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相当于各向同性无杂质金刚石导热系数 ($3\,320\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 的两倍。

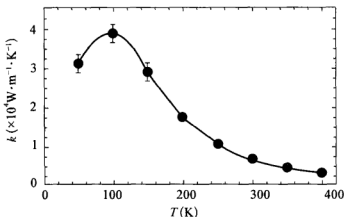


图 10.3 CNT 的导热系数

碳纳米管的结构参数为 (n, m) , 当 $n=m$ 时, 为扶手椅型; 当 n 或 m 等于零时, 为锯齿型。不同结构的碳纳米管在物理性质方面也有很大的不同, 因此不同研究者就 CNT 导热系数的分子动力学模拟结果有很大的不同。分子动力学方法可以方便地对 CNT 导热系数的各影响因素的关系做出预测。对于不同管径的 CNT, 导热系数随管径的减小而增大, 这与 Fujii 等人的测量结果相吻合^[21]。CNT 的长度也会对其导热系数产生影响, 长度越大, CNT 的导热系数也越大^[22]。

如果把 CNT 内的 ^{12}C 替换成同位素 ^{13}C , 声子在两种同位素之间的散射不同, 会产生附加的热阻, 由此得到的导热系数和 ^{13}C 的含量 M 之间的关系为^[23]

$$k_{\text{mix}} = \sqrt{\frac{12}{13M + 12(1-M)}} \cdot \frac{k_{\text{pure}}}{C \cdot M(1-M) + 1} \quad (10-32)$$

其中, k_{mix} 和 k_{pure} 分别是掺杂和未掺杂两种情况下 CNT 的导热系数, C 是同位素掺入对导热系数影响因子, 通过对分子动力学计算结果拟合得到。

两种管径不同的单壁碳纳米管(SWNTs)连接在一起, 同样会产生接

触热阻,该热阻的数量级为 $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ 。对于 $(m, m) - (n, n)$ 的两种 SWNT,当 m 确定时,随 n 和 m 的差别增大,相应的热阻增大。 $(n, n) - (n+1, n+1)$ 的两种 SWNT 连接的接触热阻与 n 值的大小关系不大。两根 SWNT 接触,接触热阻约为 $6.46 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ 。碳纳米管和其他物质接触时,在接触界面处也存在接触热阻。如 SWNT 和水之间的接触热阻为 $1.22 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

10.4.2 硅纳米线的导热系数

硅是现代电子、计算机工业的基石,是 MEMS 的主要原料,因此对其热性能的研究备受关注。硅纳米线在能量转换、微电子以及光电器件中均有广阔的应用前景。相对于硅块体材料,实验结果显示硅纳米线的诸多性质都很不相同,而由于实验条件、试件材料和制造工艺的差别,使得这些实验结果之间没有太多的可比性。另一方面,由于制作上的困难,实验中使用的硅试件大多数为多晶体,从实验结果中无法独立得出尺寸效应对热传导性能的影响。而分子动力学方法能较好地预测硅纳米线性质。

图 10.4 表示了硅纳米线的热传导模型^[24],粒子按金刚石结构排列,纳米线的截面为正方形。Hafskjold 等认为在 NEMD 过程中,一个区域可以达到热平衡的条件是该区域要包含 30 个以上粒子,在这样的区域上

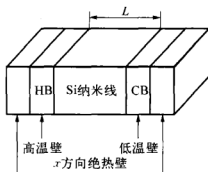


图 10.4 硅纳米线热传导模型示意图

定义温度才有意义^[25]。为了满足这一条件,对于正方形横截面的纳米线,线宽至少为 4 个单胞,硅晶体常数 (UC) 为 0.357 nm。因此,模拟中纳米线的横截面均大于 4 个单胞。在高(低)温壁内净动量不变的基础上,通过调整高(低)温壁内粒子的动量,使高(低)温壁的温度恒定在 T_H 和 T_L ,则施加在硅纳米线上的温度梯度为

$$\text{grad } T = \frac{T_H - T_L}{L} \quad (10-33)$$

式中 L 为纳米线的长度。求取温度梯度方向上的热流量 q ,根据傅立叶定律,导热系数 k 可表示为

$$k = -\frac{q}{\text{grad } T} \quad (10-34)$$

硅的作用势被研究得较为充分,其中 Stillinger-Weber 两体-三体作用势能较好地描述硅原子间的相互作用。陈云飞等人^[24]采用 Verlet 算法计算分子运动方程的数值积分,时间步长为 0.766 fs,总模拟步数为 1 200 000,其中前 400 000 步来进行系统的平衡。

图 10.5 表示了硅纳米线导热系数随温度变化的情况,纳米线的尺度分别为 $4.344 \times 2.68 \times 2.68 \text{ nm}^3$ 和 $4.344 \times 2.14 \times 2.14 \text{ nm}^3$,由图中可以看出,随着温度的上升,导热系数下降,当温度高于 1 100 K 以后,导热系数呈现出与温度不相关的性质。另外一个显著的特征就是导热系数值基本在 $1 \sim 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间,要比体态 Si 的导热系数值小 1~2 个量级(在 800 K 时, $k_{\text{bulk}} = 91 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

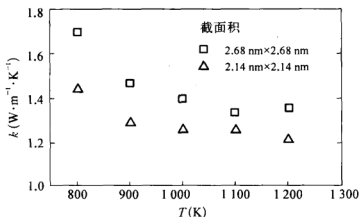


图 10.5 硅纳米线导热系数随温度变化图

图 10.6 表示了硅纳米线导热系数随长度变化的情况,由图可以看出,随着纳米线长度的增加,导热系数也随之增加,当纳米线长度大于 14 UC 时,导热系数呈现出与长度无关的趋势。引起这种现象的主要原因是由于硅纳米线的平均自由程比较短。

截面积对纳米线的导热系数也有影响,截面积越大,导热系数也随之增加。这是由于当截面积增加时,纳米线的表面积也随之增加,界面对声子的散射概率减小,总热阻减少,导热系数增加。

在制备过程中,由于加工工艺和设备的限制,纳米线表面可能会存在缺陷,如图 10.7 所示,这种表面缺陷也会对硅纳米线导热性能产生影响。硅纳米线存在表面缺陷时,导热系数远低于理想结构的情况(图 10.8)。例如,对于长度为 13 倍晶格常数的纳米线,理想结构的导热系数是存在缺陷结构的 2 倍。

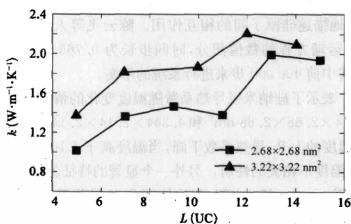


图 10.6 硅纳米线导热系数随长度变化图

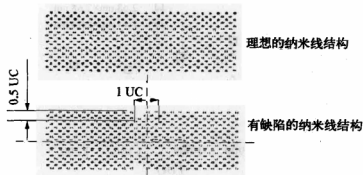


图 10.7 表面缺陷示意图

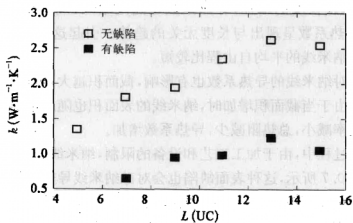


图 10.8 表面缺陷对硅纳米线导热系数的影响

10.4.3 氦纳米管的导热系数

氦在低温固态时呈现面心立方结构,原子间的作用可以用 Lennard-Jones 二体作用势表示,很多研究都已经证实该作用势能够准确地描述固体氦原子之间的相互作用。由于氦固体的晶体结构和相互作用较为简单,因此常被用来验证分子动力学方法的准确性。一种模拟方法是选取如图 10.9 的区域作为计算对象,即先构造一个长方体的氦晶体。再在这块氦晶体上挖取一个环形的区域作为计算对象^[26]。计算时,轴向采用固壁边界条件,即壁面外侧的分子在模拟的过程中始终不动。而在径向,理论上如果为了隔绝其他的影响因素,最好采用自由边界条件,但是通过模拟发现,如果采用自由边界条件就算把温度降得很低还是会有分子运动出模拟区域,所以也采用固壁边界条件。

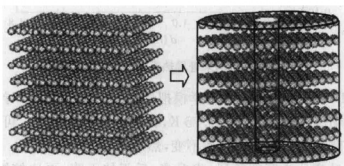


图 10.9 氦纳米管计算对象示意图

由于分子的初始速度分布影响不大,初始的速度假定为一个方向随机、速率相等的分布,经过数千步的计算以后就可以达到 Maxwell 分布。计算时,取无量纲的截止半径为 2.5,轴向采用 Tamio Ikeshoji 的 NEMD 算法。模拟系统被分作三个区,即加热、冷却和传导区。每一步均在热区加入一定量的动能,同时在冷区通过调整分子的速度取走相同量的能量。选择计算时间步长为 0.000 5,大概是 $\Delta t = 1 \times 10^{-15}$ s 的量级,这个时间步长可以很好地利用 LJ 势函数来模拟氦晶体的热特性。

在轴向分为 12 单元,1 和 12 单元作为固壁边界,而 2、3 和 9、10 单元分别作为加热区和冷却区,中间的 6 个单元作为导热区。系统在经过初始时刻的位置、速度设定之后,按照牛顿力学的规律采用蛙跳算法计算原子的速度和位置随时间演化,足够次数的碰撞之后达到稳态。



此时,根据经典统计力学知识,完成对系统的动能、势能和温度的统计。对各个单元的温度进行统计时需要该单元达到局域热力学平衡,统计导热区的每个单元的温度,再把这些温度随着位置的变化采用最小二乘法拟合出直线,直线的斜率就是温度梯度。按经典理论的 Fourier 定律求得导热系数。

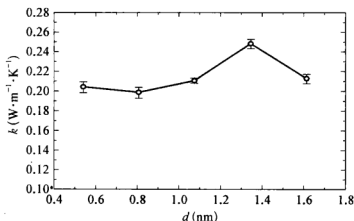


图 10.10 氩纳米管导热系数和壁厚关系图

图 10.10 表示的是分子动力学模拟计算得到的氩纳米管导热系数随壁厚变化的情况,计算温度为 42.35 K,长度为 6.476 6 nm。可以看出导热系数随着壁厚的增加先是基本不变,然后出现一个极大值。导热系数随着温度的升高分为三个阶段,先升高,后很快下降,再比较缓慢下降。这个规律和实验数据吻合,也与理论分析的变化规律一致。

10.4.4 纳米尺度孔隙内气体的导热系数

具有纳米或亚微米尺度结构的多孔材料由于其极佳的绝热性能成为传热领域的一个研究热点。这些多孔材料中的传热一般有三种方式,即固相导热、气相导热和辐射传热。在常规多孔材料中,气相导热要远高于固相导热和辐射传热,占材料总传热量的 50% 以上,甚至达到 80%。由于具有纳米或亚微米尺度结构的多孔材料与常规多孔材料相比具有更高的孔隙率和更小的孔隙尺寸,因此研究该尺度范围内的气相导热对于理解该类材料的传热机理极为重要。

目前,微/纳米尺度下的气相导热系数的直接测量还难以进行,而对于这类体系,分子动力学方法是比较成熟的模拟实验研究手段。图 10.11 是平衡分子动力学模拟采用的立方体孔隙结构的示意图^[27]。如图所示,

假设氮气位于一个开放性的立方体孔隙内,孔隙壁边长 L 取为 20 nm,孔隙的六个壁面均由一层以面心立方点阵形式排列的氮气分子组成,所模拟的整个系统共包含 864 个氮气分子,其中孔隙内分子数为 256 个,六个壁面内的分子数为 608 个。在分子动力学模拟的过程中,壁面内的氮气分子均保持固定不动,并且和孔隙内的氮气分子相互之间具有作用势,该作用势用 Lenard-Jones 二体作用势表示。由于所研究的对象是孔隙内的氮气分子,所以在 x 、 y 和 z 三个方向上采用周期性边界条件。

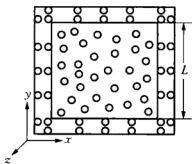


图 10.11 模拟的立方体孔隙结构示意图

平衡 MD 模拟计算在温度 300 K 和压力 0.1 MPa 条件下进行,采用 Verlet 算法的速度形式来求解分子的牛顿运动方程,LJ 作用势的截止半径取为 10σ 。模拟首先在 NVT 系统中进行,即模拟系统中的分子数(N)、体积(V)和温度(T)要保持不变,用以确定各部分能量及热流。各个分子初速度设定为零,然后通过一调温系数来自动调节温度。当 NVT 系统达到平衡,即在一定的模拟时间内,温度 T 保持恒定,则启动 NVE 系统下的平衡 MD 模拟。在 NVE 系统下,模拟系统中的分子数(N)、体积(V)和能量(E)都保持不变。

通过平衡分子动力学方法模拟得到的分子分速度和速率的分布与统计力学得到的 Maxwell 速度和速率分布曲线基本一致。从模拟结果计算得出,此时分子的平均速率为 460 m/s。通过对分子在不同时间的位置和速度的模拟计算可知,分子的平均自由程受立方体的边长严格限制,远小于自由空间分子的平均自由程。通过模拟发现,在经过 1.4 ps 后,系统各部分能量达到平衡。 $J(t)$ 以及时间相关函数可以求出,在此基础上,采用 Green-Kubo 关系式来计算孔隙内氮气的导热系数为 $6.8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。因此,纳米尺度孔隙内氮气的导热系数仅有自由空间氮气导热系数 $2.4 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的 1/3 左右。产生这一结果的主要原因有:首先由于孔隙壁的存在,使得分子平均自由程减小,限制了分子输运能量的能力;其次由于分子之间以及分子与孔隙壁分子之间的相互作用势,使分子在孔隙壁上的漫反射得到加强。

Zeng 等^[28]依据理想气体模型和动力学理论推导出多孔介质中气相导热系数



$$k_s = \frac{(2.25\zeta_r - 1.25)0.461m_g(p/k_bT)(8k_bT/\pi m_g)^{1/2}}{0.25A_s\rho\phi^{-1} + \sqrt{2}(p/k_bT)\pi d_g^2} c_v \quad (10-35)$$

其中 A_s 是固相比表面积, ρ 为密度, ϕ 为气孔率, p 为压力, m_g 为分子质量, d_g 为分子直径, $\zeta_r = c_p/c_v$, c_p 和 c_v 分别为气体比定压热容和比定容热容。以一种硅气凝胶材料为例,其主要参数为: $A_s = 797 \text{ m}^2/\text{g}$, $\rho = 110 \text{ kg/m}^3$, $\phi = 94\%$, 平均孔隙尺寸 20 nm 。在温度为 300 K 和压力 0.1 MPa 下,采用热线法间接测量得到气相导热系数为 $8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (孔隙内气体为空气)。在同样条件下,通过式(10-35)求解得到该硅气凝胶材料气相导热系数为 $8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。平衡分子动力学模拟结果为 $6.8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 和实验测量结果比较接近,但小于式(10-35)的计算结果。这是由于 Zeng 采用的是理想气体模型,忽略了分子之间的相互作用势。

10.4.5 超晶格的导热系数

超晶格结构由几到几百层薄膜组成,每层的厚度范围为几到几十纳米。由于其结构和性能的特殊性,超晶格结构在微电子、光电子和热电等技术领域有着广泛的应用。在第三章中,利用 Boltzmann 方程对超晶格的导热行为进行了预测,得到的结果和实验测量较为吻合。但是,没有讨论界面原子如何影响声子传输,实际上,对于真实材料中的裂缝、位错及复杂原子结构,很难利用 Boltzmann 方程进行处理。分子动力学方法直接模拟原子的真实运动,并可获得每个原子轨迹的详细情况,因此非常适合来模拟像超晶格这一类微观系统。本节将对分子动力学方法预测超晶格结构的导热行为进行讨论。

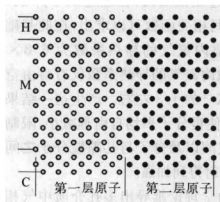


图 10.12 超晶格结构示意图

图 10.12 是一个超晶格结构的组成示意图,同一层内的原子为一种组分,相邻层的原子互不相同^[29]。真实的超晶格结构往往是三维的,而且层数非常多,作为一种真实情况的近似,考虑两种介电材料间隔组成的二维晶格,热量传输主要通过原子相互作用,电子运动传热可以忽略不计。

原子之间的相互作用由 Lenard-

Jones 二体作用势表示,其中一种组分取为氩,并以其参数 ϵ (Lenard-Jones 阱深参数)、 σ (Lenard-Jones 平衡分离参数)和 m (Lenard-Jones 质量参数)作为标准,另一种组分的参数在此基础上乘以一个系数,即 $\epsilon_2 = \epsilon$ 、 $\sigma_2 = K_1\sigma$ 和 $m_2 = K_2m$,并以 $(1+K_1)\sigma/2$ 来表示两种原子之间的平衡分离参数。可见,通过改变 K_1 和 K_2 ,可以方便地模拟不同组分。

计算采用周期边界条件,采用蛙跳算法求解运动方程,时间步长为 $0.0005-0.005(1-10\text{fs})$,松弛过程需要花费 150 000 个时间步长,继续运行 150 000 个时间步长以得到统计平均值。

某一层的平衡分离参数固定,当改变 K_1 时,相邻层之间出现界面,图 10.13 表示的是超晶格有效导热系数和平衡分离参数之间的关系。随着 Lenard-Jones 平衡分离参数的增加,导热系数先减后增,在 $K_1=1.01$ 处有一个最低值。在 $K_1<1.01$ 时,分离参数很小的增加也会引起导热系数急剧减小,这主要是界面效应造成的。界面两侧原子振动谱不同,声子在界面处发生反射,相对于在界面处附加了热输运阻抗。在 $K_1>1.01$ 时,进一步增大平衡分离参数,有效导热系数增加,这是由于在晶格不变的情况下,相对大的分离参数意味着原子之间较强的相互作用,因而增强了声子的传输。

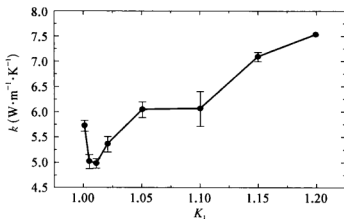


图 10.13 超晶格有效导热系数和平衡分离参数关系图

保持某一层原子的质量不变,改变另一层原子的质量,也会形成层与层之间的界面,从而对超晶格的导热系数产生影响。图 10.14 表示的是超晶格有效导热系数和原子质量之间的关系。图中曲线分别存在一个“谷”和一个“峰”,当 $K_2<1.1$ 时,有效导热系数随 K_2 的增大而降低,这是由于界面效应造成的。当 $1.1<K_2<1.3$ 时,导热系数随 K_2 增大,这



可能与声子在界面处的镜面反射增加有关,因为随着原子质量差别的增加,原子质量较大的层内声子谱向低频移动,这一层内的声子波长较长,声子谱的不同导致在两个区段的折射系数的不同,从而使得部分声子在界面处发生了全反射。由于全反射和面方向之间的角度很小,因此,非常有助于热传导。另一方面,对于确定的表面粗糙度,长波入射声子在界面处发生镜面反射的比例更大。声子镜面反射部分的增加导致超晶格面方向的导热系数的增加。同时,声子波长增加到接近于区段的厚度时,隧道效应也可造成导热系数增加。随着 K_2 的持续增加,声子频率降低,更多低频的声子模式被截止,尺度效应也愈发明显,原子质量较大层的热传导能力降低,镜面反射引起的增加已无法抵消质量增加引起的减小,这导致超晶格有效导热系数的降低。

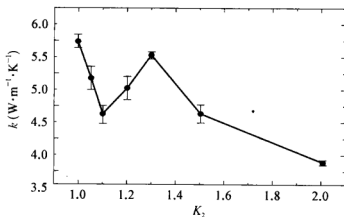


图 10.14 超晶格有效导热系数和原子质量之间的关系图

参考文献

- [1] 刘静. 微米/纳米尺度传热学[M]. 北京: 科学出版社, (2001).
- [2] G. Chen, Nanoscale Energy Transport and Conversion [M], Oxford University Press Inc., New York (2005).
- [3] D. M. Heyes, The liquid state-application of molecular simulations [M], John Wiley & Sons (1998).
- [4] A. Satoh, Stability of various molecular dynamics algorithms [J], ASME Journal of Fluid Engineering 119(1997) 476 - 480.
- [5] 柯萍, 张欣欣. 微纳米薄膜热物性问题的理论研究进展. 全国热物性测量学术会议论文集[C]. 北京 (2002) 43~52.

- [6] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids [M], Oxford: Clarendon Press (1987).
- [7] S. Volz and J. B. Saulnier, Transient heat transfer in a Lennard-Jones crystal by molecular dynamics [J], *Physica B* 219(1996) 476 - 478.
- [8] S. Volz and J. B. Saulnier, Transient Fourier law; Deviation by molecular dynamics in solid argon [J], *Physical Review B* 54(1996) 340 - 347.
- [9] S. Volz and M. Lallemand, Confined phonon and size effects on nanowire thermal conductivity; the radiative transfer approach [J], *Physics of Low-Dimensional Structures* 5 - 6(2000) 91 - 107.
- [10] S. Volz and G. Chen, Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires [J], *Applied Physics Letters* 75(1999) 2056 - 2058.
- [11] S. Volz and G. Chen, Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals [J], *Physical Review B* 61(2000) 2651 - 2656.
- [12] D. J. Evans, Homogeneous NEMD algorithm for thermal conductivity - application of non-canonical linear response theory [J], *Physics Letters A* 91(1982) 457 - 460.
- [13] T. Keshoji and B. Hafskjold, Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface [J], *Molecular Physics* 81(1991) 251 - 261.
- [14] A. Tenenbaum, G. Ciccotti, and R. Gallico, Stationary non-equilibrium states by molecular dynamics, Fourier law [J], *Physical Review A* 25 (1982) 2778 - 2787.
- [15] W. G. Hoover, Non-equilibrium molecular dynamics [J], *Ann. Rev. Phys. Chem.* 34(1983) 103 - 127.
- [16] A. Maiti, G. D. Mahan, and S. T. Pantelides, Dynamical simulations of non-equilibrium process — heat flow and the Kapitza resistance across grain boundaries [J], *Solid States Communications* 102(1997) 517 - 521.
- [17] S. Kotake and S. Wakuri, Molecular dynamics study of heat conduction in solid materials [J], *JSME International Journal, Ser B* 37(1994) 103 - 108.
- [18] M. Shibahara and S. Kotake, Quantum molecular dynamics study on light-to-heat absorption mechanism; two metallic atomic systems [J], *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40(1997) 3209 - 3222.
- [19] M. Shibahara and S. Kotake, Quantum molecular dynamics study on light-to-heat absorption mechanism in atomic systems [J], *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41(1998) 839 - 849.
- [20] S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, Unusually high thermal conduc-



- tivity of carbon nanotubes [J], Physical Review Letters 84(2000) 4613 - 4616.
- [21] Motoo Fujii, Xing Zhang, Huaqing Xie, Hiroki Ago, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Hidekazu Abe, and Tetsuo Shimizu, Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube [J], Physical Review Letters 95 (2005), 065502.
- [22] 毕可东,陈云飞,杨决宽等. 不同结构单壁碳纳米管热传导的分子动力学模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版)36(2006) 420~422.
- [23] S. Muruyama, Y. Taniguchi, and Y. Igarashi, Molecular dynamics simulation of thermal conductance and resistance of SWNTs, Proceedings of the 25th Japan National Heat Transfer Conference [C], Nagano, May 22 - 25, 2004.
- [24] 汪国栋,杨决宽,陈云飞. 硅纳米线热传导的分子动力学模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版)36(2006) 423~425.
- [25] B. Hafskjold and S. K. Tatkje, Criteria for local equilibrium in a system with transport of heat and mass [J], Journal of Statistical Physics 78 (1995) 463 - 494.
- [26] 梁新刚,岳宝. 壁面对纳米管轴向导热影响的 MD 模拟与分析[J]. 工程热物理学报 26(2005) 465~467.
- [27] 刘育松,张欣欣,于帆. 纳米尺度孔隙内气体导热系数的分子动力学模拟[J]. 北京科技大学学报 28(2006) 1182~1185.
- [28] S. Q. Zeng, A. J. Hunt, and R. Greif, Mean free path and apparent thermal conductivity of a gas in a porous medium [J], ASME Journal of Heat Transfer 117(1995) 758 - 762.
- [29] X. G. Liang and B. Shi, Two-dimensional molecular dynamics simulation of the thermal conductance of superlattices [J], Materials Science and Engineering A292(2000) 198 - 202.

基本符号表

T	热力学温度	d	厚度
h	普朗克常数		粒径
	对流换热系数	c_p	比定压热容
H	焓	c_v	比定容热容
p	动量	I	载流子强度
	镜面反射系数		电流
	压力	e	电子能量
P	功率	n	载流子密度
E	能量	R	热阻
m	质量		电阻
c	光速	L_0	Lorentz 常数
	比热容	l	长度
C	热容	w	宽度
D	质量扩散系数	V	体积
	宽度	U	位势
	状态分布函数		电压
t	时间	M	分子量
	摄氏温度	S	熵
a	加速度		表面积
	热扩散率		Seebeck 系数
A	面积	Z	优值系数
v	速度	α	膨胀系数
k_b	Boltzmann 常数	β	电阻温度系数
f	分布函数	σ	Stephan-Boltzmann 常数
q	热流强度		电导率
Q	热流		长度参数
k	导热系数	φ	相位角
K	热导	ϕ	体积分



δ	厚度和载流子平均自由程比值	θ_D	德拜温度
ε	能量参数	θ_E	爱因斯坦温度
ε_0	自由空间介电常数	τ	弛豫时间
ρ	密度	μ	运动黏度
	电阻率		化学势
λ	波长	μ_a	吸收系数
Λ	平均自由程	ω	载流子频率
θ	无量纲温度	ξ	费米能级